Zur Kenntnis des Rutheniums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen.

Vorgelegt von

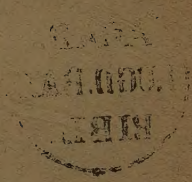
Fritz Ransohoff

aus Paderborn.

Tag der mündlichen Prüfung: **10. Februar 1905.**

CASSEL
Druck von Julius Kreß (Hohenzollerndruckerei).
1905.

146



Zur Kenntnis des Rutheniums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Fritz Ransohoff

aus Paderborn.

Tag der mündlichen Prüfung: **10. Februar 1905.**

CASSEL
Druck von Julius Kreß (Hohenzollerndruckerei).
1905.

Referent: Herr Professor Dr. **Otto Fischer.**

Dekan: Herr Professor Dr. **Noether.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit.

Einleitung.

Mit zwei kürzlich erschienenen Arbeiten über die Oxyde des Platins hat Lothar Wöhler[1]) den Grundstein zu einem Werke gelegt, dessen Beginn schon lange notwendig war, und dessen Fortführung sehr wünschenswert erscheint, nämlich der Nachprüfung der Sauerstoffverbindungen des Platins und seiner Begleiter Iridium, Osmium, Rhodium, Palladium und Ruthenium.

Die stark katalytischen Eigenschaften des fein verteilten Platins, speziell die Sauerstoffübertragung, im Verein mit der allgemein verbreiteten und anerkannten Ansicht von der Unangreifbarkeit des Platins durch Sauerstoff oder Luft, veranlaßten Wöhler zu einer Untersuchung über die Oxydierbarkeit des Platinmohrs.

Es galt die Frage zu entscheiden, ob bei der durch Platinmohr bewirkten Beschleunigung eines Oxydationsprozesses eine chemische oder mechanische Anlagerung von Sauerstoff an den Katalysator stattfinde, ob also, mit anderen Worten, der Platinmohr in eine Oxydform überführbar sei, oder nur als Kontaktsubstanz wirke.

Auf Grund seiner Untersuchungen entschied sich Wöhler für das erstere. Er konnte nämlich die Beobachtung machen, daß sich Platinmohr nach dem Erhitzen in einer Sauerstoffatmosphäre zum Teil in Salzsäure löst, eine Eigenschaft, die dem metallischen Platin, auch in feiner Verteilung, nicht zukommt, unp daher auf die Gegenwart eines löslichen Oxydes schließen läßt.

Durch Bestimmung des hierbei in Lösung gegangenen Platins fand Wöhler, daß ein sehr großer Teil des Platinmohrs durch die Behandlung mit Sauer-

[1]) Ber. 36, 3475 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 423.

stoff in Oxydul übergegangen war; und ein Vergleich der Eigenschaften des resultierenden Mohrs mit denjenigen des Platinoxyduls erbrachte eine Bestätigung hierfür. Es zeigte sich nämlich eine völlige Analogie im Verhalten gegen Jodkalium, Arsenigesäure, Oxalsäure, Hydroperoxyd u. a.

Nachdem Wöhler durch diese Arbeit den Nachweis erbracht hatte, daß Platin, wie alle anderen Edelmetalle, wohl zur Sauerstoffaufnahme befähigt sei, und in dieser Hinsicht also keine Ausnahmestellung einnehme, machte er sich die Revision der bereits beschriebenen Platinoxyde zur Aufgabe.

Hier gab es genügend zu sichten, da die Literatur dieser wichtigen Klasse von Oxyden teilweise recht verbesserungsbedürftige, teilweise unrichtige Angaben enthielt.

Zu den beiden ältesten, schon lange bekannten Oxyden, dem Oxydul PtO und dem Dioxyd PtO_2, waren in neuerer Zeit mehrere Sauerstoffverbindungen hinzugekommen, so das Tetroxyd Pt_3O_4 von Jörgensen[1]), die Oxydhydrate $Pt_5O_{11} \cdot 11\,H_2O$; $Pt_3O_4 \cdot 9\,H_2O$; $PtO_2 \cdot 3\,H_2O$ von Prost[2]) und endlich das Sesquioxyd Pt_2O_3 von Dudley[3]).

Wöhler gelang es nachzuweisen, daß alle diese Verbindungen keine Existenzberechtigung haben, mit Ausnahme des Dioxydes, des Oxyduls und ihrer Hydrate, die allein als wirklich bestehend anzunehmen sind.

Es erhebt sich nun die Frage, wie es möglich war, daß sich solche verwirrende Angaben in die Literatur einschleichen konnten? Die Antwort hierauf ist in den abnormen Eigenschaften der Platinoxyde und den unzureichenden analytischen Methoden gegeben. Die große Schwerlöslichkeit und vor allem die unangenehme Eigentümlichkeit der Platinoxyde, Alkali sehr fest zu halten, erschweren ihre Reindarstellung ungeheuer, ein Verhalten, das begründet ist in der geringen Basizität der Oxyde, die gleichzeitig

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 16 (1877) 345.
[2]) Bull. soc. chim. 46 (1886) 156.
[3]) Am. chem. Journ. 28 (1902) 64.

auch geringe Azidität zeigen. Daher ist das Oxydhydrat durch Fällung von Chloroplatinat mit Alkali nie frei von Oxydnatron zu erhalten, das sich nach dem Trocknen auch mit Säuren nicht herauskochen läßt. Das aus Chlorür gefällte Platinoxydul ist durch Auskochen mit Wasser nicht von anhaftendem Chlorid zu befreien und kann nur rein erhalten werden bei Auskochen mit Soda und Vermeidung eines Alkaliüberschusses bei der Darstellung.

Außerdem gestaltet sich das Operieren mit Platinoxyden sehr schwierig durch die leichte Oxydierbarkeit des zweiwertigen Platins in feuchtem Zustande, den Zerfall in Metall und Oxyd beim Lösen und die Zersetzlichkeit der wasserhaltigen Oxyde beim Erhitzen.

Die Nichtbeachtung dieser Schwierigkeiten, die zu falschen Schlüssen führte, war begründet in der Ausführung und Berechnung der Analysen. So verfuhr beispielsweise Jörgensen bei der Untersuchung des Tetroxydes derart, daß er das aus Natriumplatinchlorid hergestellte Oxyd auf dem Gebläse glühte, bis es rein metallisch aussah, seinen Sauerstoff also völlig abgegeben zu haben schien. Der Rückstand wurde gewogen und der Sauerstoff aus der Differenz berechnet. Dabei übersah er, daß, wie Wöhler jetzt zeigen konnte, dieser Rückstand über 5 % Alkali und Wasser einschloß, das ohne Zersetzung des Produktes nicht vollkommen zu entfernen war, und daß der Sauerstoffgehalt je nach der bei der Darstellung herrschenden Temperatur ein wechselnder war.

Topsoë [1]) bestimmte ebenso bei der Untersuchung des Platindioxydhydrates $PtO_2 \cdot 2H_2O$ nur den geglühten Platinrückstand und schloß aus dessen annähernder Übereinstimmung mit dem theoretischen Platingehalt von $PtO_2 \cdot 2H_2O$ auf Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt. Auch hier enthielt das Oxyd Alkali ebenso wie bei Prost und Dudley, die ähnlich verfahren waren.

Wöhler [2]) dagegen bestimmte den Sauerstoff volumetrisch durch Glühen des Oxydes im Kohlen-

[1]) Ber. 3, 462.
[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 40, 426.

säurestrom und Auffangen des Gases über Kali. Dann erst brachte er den mit verdünnter Schwefelsäure von Alkali befreiten und von neuem geglühten Rückstand zur Wägung. Das Wasser berechnete er aus der Gewichtsabnahme beim Glühen im Kohlensäurestrom.

Auf diese Weise gelang es ihm, genaue Resultate zu erzielen und nachzuweisen, daß das Tetroxyd Pt_3O_4 von Jörgensen nichts weiter als ein Gemenge von Oxyd und Oxydul in wechselnden Verhältnissen ist, und die Prost'schen Oxydhydrate geradeso wie Dudley's Sesquioxyd ihre Entstehung einer Verunreinigung des Platindioxydhydrates verdanken.

Durch Wöhler's Arbeit sind wir jetzt in der glücklichen Lage, ein klares Bild von der Art und Zahl der Platinoxyde zu besitzen, und damit ist zugleich auch eine wesentliche Übersichtlichkeit und größere Genauigkeit in die Literaturangaben über diese Oxyde eingezogen.

Wenn dadurch auch das Übel an der Wurzel, d. h. bei dem Hauptvertreter der Klasse, ausgerottet ist, so sind doch anderweitig noch genügend Schäden zu heilen. Über die Oxyde der Begleiter des Platins finden sich nämlich noch teilweise recht unklare und widersprechende Angaben in der Literatur und es ist deshalb, wie gesagt, ein dringendes Bedürfnis, das Werk Wöhler's auf die anderen Platinmetalle auszudehnen.

Wir wandten unsere Bemühungen in dieser Beziehung dem Ruthenium zu und fanden, daß auch hier ein noch wenig kultiviertes Gebiet der Bearbeitung harrte.

Das Material für unsere Arbeiten verdanken wir der Güte des Herrn G. Siebert in Hanau; es ist uns eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle unseren besten Dank für die liebenswürdige Überlassung desselben auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Zunächst möge es gestattet sein, einen kurzen geschichtlichen Überblick über die Platinmetalle zu geben.

Das Platin ist verhältnismäßig spät bekannt geworden. Erst im Jahre 1748 erwähnte es der spanische Gelehrte Don Antonio de Ulloa, der an einer französischen Expedition zu einer Gradmessung unter dem Äquator teilnahm, als eines unbearbeitbaren, metallischen Steines. Genauere analytische Angaben lieferte zuerst Scheffer in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1752. Diese Untersuchung handelte der Überschrift nach „von dem weißen Golde oder siebenten Metall, in Spanien Platina del Pinto, kleines Silber von Pinto, genannt". Der Beiname „del Pinto" rührt von dem Entdeckungsorte, dem südamerikanischen Flusse Pinto, her.

An der Charakterisierung des neuen Metalls nahmen außer Scheffer noch Wollaston, Vanquelin, Davy, Berzelius und Döbereiner hervorragenden Anteil.

Rein und gediegen, nur mit Palladiumkörnern gemengt, kommt das Platin in Brasilien vor. In Verbindung mit Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium, Eisen, Kupfer, Blei und gemengt mit Osmiridium, Gold, Titaneisen, Chromeisenstein, Spinell und Quarz findet es sich im rohen Platinerz, dessen bedeutendste europäische Fundstätte das Gebiet des Ural ist, wo es 1822 entdeckt wurde.

Im sogenannten Osmiridium, das bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser als ungelöster Anteil zurückbleibt, während Platin, Palladium, Rhodium und ein Teil des Iridiums in lösliche Chloride übergeführt werden, findet sich neben Iridium und Osmium auch Ruthenium.

Von diesen edlen Begleitern des Platins wurde zuerst das Palladium entdeckt.

Seine Geschichte ist sehr merkwürdig. Im Jahre 1803 wurde in London ein anonymes Schreiben in Umlauf gebracht mit der Nachricht, ein neues Metall sei bei dem Handlungshause Forster zu verkaufen. Der irländische Chemiker Chenevix gewann den ganzen Vorrat des Metalls für sich und unterwarf es der Untersuchung, aus der er den Schluß zog, es handle sich um ein Platinamalgam.

Nachdem verschiedene deutsche Chemiker, u. a. Valentin Rose d. J. und Richter, vergebens versucht hatten, nach Chenevix' Angaben das neue Amalgam nachzumachen, zeigte Wollaston 1804 an, daß er der Entdecker des Palladiums sei, dessen Namen er dem 1802 entdeckten Planeten Pallas entlehnt hatte. Er beschrieb auch das Verfahren der Isolierung aus dem Platinerze.

Zugleich gab er bekannt, er habe im Platinerz noch ein anderes, neues Metall gefunden, das Rhodium. Diesen Namen wählte er, weil die sauren Lösungen der Salze des Elementes rosenrot gefärbt sind. Nächst Wollaston beschäftigten sich besonders Berzelius und Claus mit dem Rhodium.

Das Iridium und Osmium fand Smithson Tennant 1804 in den Platinrückständen, er hatte die Existenz dieser Metalle schon 1802 darin vermutet, konnte sie aber damals noch nicht rein gewinnen.

Das Letzte aus der Platingruppe endlich, das Ruthenium, datiert sein Bekanntwerden erst aus dem Jahre 1845, wo Claus es aus sibirischen Platinrückständen isolieren konnte. Den Namen Ruthenium wählte Claus zu Ehren Osanns, der 1828 zwei neue Elemente, Pleuranium und Ruthenium, in den gleichen Erzrückständen entdeckt haben wollte. Claus wies später nach, daß diese vermeintlichen Elemente nur ein Gemenge von Kieselsäure, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonerde waren.

Claus [1]) teilte die Platinmetalle in drei Gruppen ein, deren „Hauptmetalle" Platin, Iridium und Osmium fast das gleiche Atomgewicht und spezifische Gewicht

[1]) Beitr. zur Chem. d. Plat.-Met. Dorpat 1854, S. 102.

besitzen und zugleich unter sich isomorph sind. Neben diesen befindet sich jeweils in einer Gruppe noch ein Metall, dessen Atomgewicht und spezifisches Gewicht nahezu der Hälfte der erstgenannten Metalle entspricht.

Auf diese Weise gestalten sich die drei Gruppen folgendermaßen. In der ersten steht neben Platin das Palladium, in der zweiten neben Iridium das Rhodium und in der Dritten neben Osmium das Ruthenium.

Von anderer Seite ist eine Einteilung in die Gruppe der leichten Platinmetalle, Ruthenium, Rhodium, Palladium, vom spezifischen Gewicht 11,0 bis 11,4 und in die Gruppe der schweren Platinmetalle, Platin, Iridium, Osmium, mit dem spezifischen Gewichte 21,2 bis 22,2 gemacht worden. Durch Zusammenstellung je eines leichten mit je einem schweren dieser Metalle ergibt sich, wie ersichtlich, wieder die Claus'sche Anordnung.

Wir erwähnen das, weil diese Klassifizierung hinsichtlich der Oxydationsstufen der einzelnen Vertreter der Platinreihe eine gute Übersicht gestattet.

	I.		II.		III.	
	Pt.	Pd.	Ir.	Rh.	Os.	Ru.
Atomgewicht:	194,8	106	193	103	191	101,7
Spezif. Gewicht:	21,48	11,4	21,15	11,0	22,2	11,0-11,4
Oxyde:	Pt O	Pd O	Ir O	Rh O	Os O	Ru O
			Ir_2O_3	Rh_2O_3	Os_2O_3	Ru_2O_3
	PtO_2	PdO_2	IrO_2	RhO_2	OsO_2	RuO_2
			IrO_3	RhO_3(?)	OsO_3	RuO_3
					OsO_4	RuO_4

So bildet das Palladium, wie das Platin, ein Oxydul Pd O und Oxyd PdO_2 und unterscheidet sich nur von diesem durch das Vorhandensein eines noch niedrigeren Oxydes von der Form Pd_2O. Iridium und Rhodium zeigen völlige Analogie, indem sie zwei-, drei-, vier- und sechswertige Oxyde aufweisen, die Existenz der Rhodiumsäure mit dem Anhydrid RhO_3 ist allerdings noch fraglich. Endlich tritt sowohl das

Osmium, als auch das Ruthenium in fünf verschiedenen Oxydstufen auf.

Nach ihrer Stellung in der achten Gruppe des periodischen Systems bilden die Platinmetalle mit Eisen, Kobalt und Nickel den Übergang von den Metallen der paaren Reihen 4, 6, 10 zu denen der unpaaren 5, 7, 11.

4.	K.	Ca.	Sc.	Ti.	Vd.	Cr.	Mn.	Fe. Ni. Co.
5.	Cu.	Zn.	Ga.	Ge.	As.	Se.	Br.	
6.	Rb.	Sr.	Y.	Zr.	Nb.	Mo.	—	Ru. Rh. Pd.
7.	Ag.	Cd.	In.	Sn.	Sb.	Te.	J.	
8.	Cs.	Ba.	La.	Ce.	Di.			
9.			Er.					
10.			Yb.		Ta.	Wo.	—	Os. Ir. Pt.
11.	Au.	Hg.	Tl.	Pb.	Bi.			

Entsprechend dem Mangan, dessen höchste Oxyde Säureanhydride sind, liefern demnach Eisen, Ruthenium und Osmium ebenfalls solche Anhydride, oder wenigstens sich von ihnen herleitende Salze, während sich Nickel, Rhodium, Iridium und Kobalt, Palladium, Platin mehr an Kupfer, Silber und Gold anschließen.

Den für die achte Gruppe charakteristischen Verbindungsformen RO_4 und R_2H genügen nur das Ruthenium und Osmium in ihren Tetroxyden, das Palladium in dem gewöhnlich als Legierung angesehenen Palladiumwasserstoff.

Das Ruthenium findet sich, außer im Osmiridium, noch im Laurit, einem Sulfid von der Formel $Ru \cdot S_3$.

Fast alles, was wir vom Ruthenium wissen, verdanken wir Claus, der die Abscheidung des Metalls lehrte, und sein chemisches Verhalten nach jeder Richtung eingehend studierte. Die Isolierung des Rutheniums aus dem Osmiridium bewirkte er auf folgendem Wege: Mittels Kali-Salpeterschmelze wird das Osmiridium in Lösung gebracht. Die in Wasser

lösliche Schmelze wird mit Ammoniak versetzt und erwärmt, dabei bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Ruthenium- und Osmiumoxydhydrat. Das Osmium ist durch Destillation mit Salpetersäure als leicht flüchtiges Tetroxyd bequem zu entfernen, während der bei dieser Operation bleibende Rückstand das Ruthenium enthält. Derselbe wird nochmals mit Kali und Salpeter geschmolzen, in Wasser gelöst und die orangerote Ruthenatlösung mit Salpetersäure neutralisiert. Der entstehende schwarze Niederschlag ist gut filtrierbar und kann leicht im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert werden.

Die beste Methode der Reindarstellung des Rutheniums beruht auf der Oxydierbarkeit des Kaliumruthenats mit Chlor und der Flüchtigkeit des entstehenden Tetroxydes im Chlorstrome.

Das silbergraue Ruthenium besitzt große Härte und Sprödigkeit und ist nach dem Osmium das schwer schmelzbarste Metall, das nur der Hitze des elektrischen Flammenbogens weicht. Von Säuren, selbst von Königswasser, wird es kaum angegriffen, dagegen von schmelzendem Alkali leicht gelöst.

Zum Sauerstoff hat es sehr große Affinität, außer Osmium gibt es wohl kein anderes Metall, das eine derartige Mannigfaltigkeit der Sauerstoffverbindungen aufzuweisen hat.

Es bildet nach Claus, wie schon gesagt, fünf Oxydstufen, nämlich das Oxydul RuO [1]), das Sesquioxyd Ru_2O_3 [2]), das Dioxyd RuO_2 [3]), das Trioxyd oder Anhydrid der Ruthensäure RuO_3 [4]) und das Tetroxyd RuO_4 [5]).

Mit dem Osmium hat es die Eigenschaft gemein, eine flüchtige Verbindung vom Typus RO_4 zu liefern, die in der Chemie der Metalle einzig dasteht.

Dieses Tetroxyd, auch Überruthensäure genannt, ist mit die am besten untersuchte und am leichtesten

[1]) Ann. Pharm. 59, 236.
[2]) Ann. Pharm. 59, 236. Pogg. 65, 219.
[3]) Ann. Pharm. 59, 237. N. Pet. akad. Bull. 4, 460.
[4]) Comp. rend. 106, 1494.
[5]) Ber. 1875, 339.

rein darzustellende Form des Rutheniums. Seine Bildungsweise wurde oben erwähnt und soll später genau beschrieben werden.

Ein Hydrat entspricht diesem Oxyde nicht, Claus betrachtete es nicht als wahres Säureanhydrid, sondern meinte, es stehe zur Ruthensäure in demselben Verhältnisse wie die Superoxyde zu den Oxyden.

Es hat energisch oxydierende Eigenschaften, indem es unter Sauerstoffabgabe leicht zerfällt, oft mit explosiver Heftigkeit.

Es bildet bei niedriger Temperatur eine goldgelbe, krystallinische Masse, die in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es in Form gelber Dämpfe, deren Geruch an Ozon erinnert und die Lunge angreift. Spuren von Säuren oder organischen Substanzen reduzieren es momentan unter Abscheidung eines schwarzen Oxydgemisches.

Eine Eigenschaft, die mit Vorteil zu seiner Reinigung verwandt werden kann, ist die leichte Schmelzbarkeit. Nach Claus [1]) liegt der Schmelzpunkt bei 50°, nach Deville und Debray [2]) sogar schon bei 25,5°.

Als die eben genannten Forscher [3]) versuchten, 150 g zu destillieren, fing bei 108° eine starke Gasentwickelung an, und einige Augenblicke später trat eine fürchterliche Explosion ein, wobei sich Ozongeruch verbreitete, und das ganze Laboratorium mit schwarzem Rauch von Dioxyd erfüllt wurde.

In feuchtem Zustande zerfällt das Tetroxyd bald, besonders am Lichte, wobei sich die Gefäßwandungen mit einem schwarzen Niederschlage überziehen. Trocken hält es sich etwas länger und bei vollkommener Abwesenheit von Feuchtigkeit und organischer Substanz, läßt es sich in zugeschmolzenen Röhren ohne Veränderung aufbewahren.

Die wässerige Lösung soll sich wie die feuchte Verbindung nach einiger Zeit im Lichte, unter Bildung eines schwarzen Oxydes, angeblich $Ru_2O_5 \cdot H_2O$, zer-

[1]) N. Pet. akad. Bull. 1, 109.
[2]) Ber. 1875, 339.
[3]) Ber. 1875, 399.

setzen. Beim Erwärmen auf 100° soll nach Debray und Joly [1]) an die Stelle dieses Oxydes ein Körper von der Form Ru_4O_9, der schwarze Schuppen bildet, treten. Alle beide Verbindungen stellen nach Debray und Joly ein Oxydgemenge von konstanter Zusammensetzung dar und gehen beim Erhitzen auf 360° bezw. 440° in violettblaues Dioxyd über.

Die niedrigsten Oxydstufen des Rutheniums haben echt metallisches Gepräge, das sich mit Steigen des Sauerstoffgehaltes allmählich abschwächt. Das vierwertige Ruthenium hat bereits Ähnlichkeit mit der Titansäure.

Das zweiwertige Ruthenium ähnelt den entsprechenden Chrom- und Eisenverbindungen; wegen seiner großen Labilität kann man sein Oxyd, das nach Claus ein ganz indifferenter Körper ist, der aus Chlorür $RuCl_2$ durch Erhitzen mit Soda gewonnen wird, nicht erhalten. Dieses Chlorür selbst soll sich bei der Behandlung von pulverförmigem Ruthenium im Chlorstrom bilden.

Das Sesquioxyd und seine Salze sind im Gegensatze zum Oxydul beständige und leicht zugängliche, reaktionsfähige Körper, die, wie z. B. das Chlorid Ru_2Cl_6, mit Vorteil als Ausgangsmaterial für viele Salze Verwendung finden.

Das Sesquioxyd ist nicht ganz rein zu erhalten, da es die beim Platin eingangs erwähnte Unannehmlichkeit besitzt, hartnäckig Alkali einzuschließen. Claus [2]) glaubte durch Glühen von metallischem Ruthenium an der Luft zu diesem Oxyde gelangen zu können, eine Annahme, die sich als unrichtig erwies.

Ein Hydrat des Sesquioxydes, nämlich $Ru_2O_3 \cdot 3H_2O$ oder $Ru_2(OH)_6$, fällt als schwarzbrauner Niederschlag, wenn man zu der Lösung des Chlorides Alkali gibt. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom gibt das Hydrat sein Wasser vollständig ab, und man würde hierauf eine Darstellungsweise des

[1]) Compt. rend. 106.
[2]) Ann. Pharm. 59, 236.

Sesquioxydes gründen können, wenn sich das Alkali entfernen ließe. In Salzsäure ist das Hydrat leicht löslich zu Sesquichlorid, einer braunen, hgroskopischen, amorphen Masse. Man kann das Sesquichlorid rein herstellen durch Reduktion von Tetroxyd mit alkoholischer Salzsäure.

Außer diesem Chlorid sind das Jodid und das kürzlich im hiesigen Laboratorium von A. Gutbier und C. Trenkner dargestellte Bromid bekannt. Alle drei Haloïdsalze geben mit Kalium — Rubidium — und Caesiumchlorid schön krystallisierende Verbindungen vom allgemeinen Typus $Ru_2Cl_6 \cdot 4Me'Cl$, das Chlorid außerdem ein analog zusammengesetztes Salz mit Chlorammonium.

Von der nächst höheren Oxydstufe beschreibt Claus[1]) ähnliche Halogen-Doppelsalze der Chlorverbindung von der Form $RuCl_4 \cdot 2Me'Cl$. Joly[2]) spricht jedoch den Salzen nicht diese Konstitution zu, sondern nimmt einen Stickoxydgehalt in ihnen an; wir werden auf diesen Punkt später noch eingehend zu sprechen kommen.

Das Chlorid des vierwertigen Oxydes ist ebenso wie das Oxydhydrat $Ru''(OH)_4$ äußerst leicht löslich und deshalb kaum analysierbar.

Das Sulfat, ein rotbrauner zerfließlicher Körper, läßt sich wegen seiner stark hygroskopischen Eigenschaften ebenfalls nur sehr schwer untersuchen, ist aber durch energische Oxydation eines Sulfides leicht herstellbar und insofern von Interesse, weil aus ihm durch Zersetzen in der Hitze das Dioxyd RuO_2 entsteht.

Nach Debray und Joly[3]) soll sich reines Ruthenium durch Erhitzen im Sauerstoffstrom auf Rotglut auch in das Dioxyd verwandeln, das bei 1000° der Zersetzung in metallisches Ruthenium, Sauerstoff, ein anscheinend höheres Oxyd und Tetroxyd anheimfällt. Das Dioxyd bildet kleine, violett schillernde Metallblättchen, die isomorph mit Rutil sind.

[1]) Ann. Pharm. 59, 250, 243.
[2]) Comp. rend. 169, 667.
[3]) Comp. rend. 106, 100.

Die Ähnlichkeit mit Mangan und Chrom tritt immer mehr hervor, je höher die Oxydationsstufe wird. So wie die genannten Metalle durchläuft auch das Ruthenium alle Phasen vom elektroposiven, metallischen, bis zum elektronegativen, metalloïden Habitus.

Die sechswertige Oxydstufe entspricht demgemäß einem Säureanhydride. Das Oxyd RuO_3 ist nicht in freiem Zustande bekannt, besitzt aber als Anhydrid der Ruthensäure einige gut untersuchte Salze. Eines ist z. B. das schon erwähnte Kaliumruthenat, das beim Schmelzen von metallischem Ruthenium mit Kali und Salpeter entsteht, und ohne Schwierigkeiten durch Versetzen des Tetroxydes mit der berechneten Menge Kali rein zu gewinnen ist. Es ist leicht löslich in Wasser, wie die Salze des vorigen Oxydes stark hygroskopisch und zersetzt sich infolgedessen schon an feuchter Luft. Organische Substanzen oder Mineralsäuren scheiden einen schwarzen Niederschlag aus der orangeroten Ruthenatlösung ab.

Hinsichtlich der Zusammensetzung dieses Niederschlages herrscht Dunkelheit. Claus [1]) behauptete, durch Neutralisation mit Salpetersäure entstände in der orangefarbenen Lösung eine Fällung von Sespuioxydhydrat, während von Debray und Joly's [2]) Seite Claus der Vorwurf der mangelhaften Beobachtung gemacht und dem fraglichen, schwarzen Körper die Formel $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$ gegeben wird, da er mit Salzsäure unter Chlorentwicklung in Lösung gehen sollte, also die Anwesenheit eines höheren Oxydes bedingt ist.

Wie alle die zuletzt besprochenen Sauerstoffverbindungen sich beim Ruthenium durch große Zersetzlichkeit auszeichnen, so auch das Heptoxyd Ru_2O_7 [3]). Es bildet als Anhydrid der hypothetischen Säure $HRuO_4$ ein Bindeglied zwischen der Ruthensäure und dem Tetroxyd. Zu seinem Kaliumsalz gelangt man durch Einwirkung von Chlor auf eine Kalium-

[1]) Ann. Pharm. 59, 237.
[2]) Comp. rend. 106, 1494.
[3]) Comp. rend. 106, 1494.

ruthenatlösung, die sich dabei tief grün färbt; es ist isomorph mit Kaliumpermanganat und zerfällt sehr leicht.

Die höheren Oxyde sind also sämtlich aus dem Kaliumruthenat zu erhalten; durch gemäßigte Einwirkung von Chlor Salze des siebenwertigen Rutheniums, durch energische Einwirkung des Tetroxyd. Durch Säuren und organische Substanzen entstehen niedrigere Oxydhydrate, die durch Wasserstoff leicht zu Metall reduzierbar sind.

Das Kaliumruthenat ist auch die am besten verwendbare Form der Rutheniumverbindungen, wenn es sich um die Aufschließung des äußerst widerstandsfähigen Metalls handelt und bildet somit neben dem Tetroxyd das wertvollste Produkt des Rutheniums.

Unsere Arbeiten erstreckten sich hauptsächlich auf eine erneute Untersuchung der niederen Oxyde des Rutheniums.

Es handelte sich um den Nachweis der Existenz des Monoxydes RuO und um die Frage, ob das Sesquioxyd Ru_2O_3 auf dem von Claus eingeschlagenen Wege darzustellen sei. Der wichtigste Punkt in unseren Untersuchungen war die Entscheidung über die Reduktionsprodukte des Tetroxydes bezw. Kaliumruthenats.

Hier herrschten, wie bereits erwähnt, zwei verschiedene Ansichten vor.

Deville, Debray und Joly negierten das Vorhandensein der beiden niedrigsten Oxyde, fügten aber der schon ohnehin großen Zahl der Sauerstoffverbindungen, außer den beiden gemengten Oxyden Ru_2O_5 und Ru_4O_9, noch das Heptoxyd Ru_2O_7 zu.

Das Oxyd Ru_4O_9 konnten wir nach der Angabe in der Literatur nicht fassen, es fällt demnach für uns fort, das Oxyd Ru_2O_5 stellte sich entgegen der Behauptung Debray und Joly's nicht als konstantes Oxydgemisch dar, vielmehr erhielten wir an seiner Stelle ein sich immer änderndes Gemenge, dessen

Rutheniumgehalt zwischen $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$ und $Ru_2(OH)_6$ schwankte.

Auf Grund unserer Arbeiten kamen wir zu dem Resultate, daß die Claus'sche Ansicht, da unter anderem das Monoxyd nicht erhalten werden konnte, nicht ganz einwandfrei sei, die französischen Chemiker aber eine zu extreme Stellung einnähmen. Da das Sesquioxyd wohl existenzfähig ist, so geht unsere Anschauung über die Oxyde des Rutheniums dahin, daß man Ru_2O_3, $Ru_2(OH)_6$, RuO_2, RuO_3, Ru_2O_7, die beiden letzten nur in Salzen, und RuO_4 als bestehend anzunehmen hat.

Neben diesen Untersuchungen gelang es uns einige neue Verbindungen vom Ruthenium zu erhalten, die teils den Charakter von Doppelsalzen, teils von Basen besitzen, die an Stelle des Ammoniaks, von dem mehrere derartige basische Verbindungen bereits bekannt sind, Ammoniakabkömmlinge, wie Hydrazinhydrat, oder eine organische Base, wie Pyridin, enthalten.

Auch die von Joly [1]) an Stelle der Claus'schen vierwertigen Halogendoppelsalze angenommenen Stickoxydsalze, konnten wir auf einem neuen Wege darstellen und dadurch ihre Berechtigung nachweisen.

[1]) Comp. rend. 169, 667.

Praktischer Teil.

Die erste Forderung für die Untersuchung der Oxyde war die Herstellung eines vollkommen reinen Ausgangsmaterials, wie es bei allen analytischen Arbeiten erste Bedingung ist.

Die Erfüllung dieser Forderung ist beim Ruthenium nur auf eine Weise vollständig und bequem lösbar. Wie erwähnt, gibt es nur ein Mittel, Ruthenium in absoluter Reinheit darzustellen, dasselbe besteht in der Überführung des Metalls in's Tetroxyd und Reduktion dieses Produktes.

Da das Ruthenium das einzige Platinmetall ist, das bei der Einwirkung von Chlor ein leicht flüchtiges Oxyd bildet, so haben wir in dieser Eigentümlichkeit ein gutes Mittel, das Ruthenium von Beimengungen zu trennen.

Zu diesem Zwecke wird das gepulverte Metall mit der achtfachen Menge Ätzkali unter Zusatz von etwas Salpeter im Silbertigel geschmolzen und die Schmelze nach dem Erkalten in nicht zu viel Wasser gelöst. Wendet man hierbei fein gepulvertes Material an, so vollzieht sich die Aufschließung in kurzer Zeit quantitativ. Die orangefarbene Lösung des Kaliumruthenats gibt man nun in eine geräumige, tubulierte Retorte, die mit einem langen, als Vorlage dienenden, weiten Glasrohre versehen ist. Das Letztere ruht zum Zwecke der Kühlung in einer Blechwanne und wird mit einer Kältemischung umgeben. Um Verluste an Tetroxyd zu vermeiden, schaltet man hinter das Glasrohr am besten noch zwei Waschflaschen mit ganz verdünntem Alkohol luftdicht an.

Nachdem alles so vorbereitet ist, schickt man in die Retorte einen lebhaften Chlorstrom, wodurch sich der Inhalt derselben so stark erhitzt, daß nach kurzer Zeit das Tetroxyd ohne weiteres in Form goldgelber Tröpfchen übergeht.

Man gewinnt auf diese Weise einen großen Teil des angewandten Metalls als Tetroxyd nur mit Chlor verunreinigt. Durch Umschmelzen unter warmem Wasser entfernt man das Chlor und erhält so das reine Tetroxyd als goldgelbe Masse, die mit Alkohol und Salzsäure aus ihrer wässerigen Lösung als schwarzes Oxydhydrat gefällt wird, das bei öfterem Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure braunes Sesquichlorid liefert. Durch Reduktion des letzteren im Wasserstoffstrom, gelangt man zum reinen, metallischen Ruthenium.

Mit diesem Material konnten wir die Versuche zur Herstellung der verschiedenen Oxyde unternehmen.

Eine zweite Hauptbedingung war für uns die, eine gute Analysenmethode ausfindig zu machen und auszuprobieren, auf welche Weise man die Verbindungen des Rutheniums am einfachsten und doch absolut genau bestimmen könne.

An und für sich sind die Bestimmungsmethoden für alle Platinmetalle und somit auch für das Ruthenium von vorneherein dadurch gegeben, daß die Verbindungen dieser Metalle bei dem Erhitzen im Wasserstoffstrome zu Metall reduziert werden.

Wir machten uns diese Eigenschaft zu Nutzen und führten die vorkommenden Bestimmungen alle nach diesem Prinzipe aus. Die abgewogene Substanz wurde in einem Schiffchen in ein schwer schmelzbares Glasrohr gegeben und im Wasserstoffstrome erhitzt, der aus chemisch reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt, und wie üblich mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Dabei tritt fast augenblicklich Reaktion ein; alle flüchtigen Bestandteile werden durch den Wasserstoff fortgeführt und metallisches Ruthenium bleibt als silberweißes Pulver im Schiffchen und kann als solches ausgezeichnet zur Wägung gebracht werden.

Da das metallische Ruthenium ganz unlöslich in Säuren ist, kann diese Methode auch zur Trennung von nicht flüchtigen Metallen mit Vorteil benutzt werden.

Ist neben dem Ruthenium Sauerstoff oder Chlor vorhanden, so entweicht bei dem beschriebenen Verfahren der erstere alsbald als Wasser, das letztere als Salzsäure, ein Vorgang, der, wie in allen solchen Fällen, auf Katalyse zurückzuführen ist. Sind auch noch Stickstoffverbindungen oder organische Substanzen anwesend, so bewährt sich die Methode ebenfalls sehr gut; wir konnten z. B. bei den später zu besprechenden Pyridinkörpern eine quantitative Verflüchtigung des Pyridins unter Zurücklassung von völlig reinem Ruthenium erzielen.

Ein weiterer Vorzug dieses Verfahrens besteht darin, daß man mehrere Bestandteile in einer Portion zugleich bestimmen kann. Hat man etwa Chlor neben Ruthenium zu bestimmen, so kann man so verfahren, daß man das Glasrohr, in dem sich die Analysensubstanz befindet, luftdicht mit einer Volhard'schen Vorlage verbindet, die mit Salpetersäure angesäuerte, warme Silbernitratlösung enthält. Der durch Katalyse gebildete Chlorwasserstoff wird hierdurch quantitativ als Chlorsilber zur Abscheidung gebracht und auf dem gewöhnlichen, gewichtsanalytischen Wege weiterverarbeitet.

Schwierigkeiten bereitete uns zunächst die Analyse von Hydratniederschlägen, bei denen es uns darauf ankam, die Menge des chemisch gebundenen Wassers quantitativ zu bestimmen. Durch eingehende Versuche gelang es uns aber auch hier schließlich eine ebenso einfache, wie genaue Methode auszuarbeiten.

Wir fanden nämlich, daß derartige Hydroxyde bei dem Erhitzen im Kohlensäurestrome schon bei geringer Erhöhung der Temperatur die gesamte Menge des Wassers abspalten, ohne daß das Gewicht des zurückbleibenden Oxydes, auch bei längerem Erhitzen in diesem Gase, beeinflußt wurde. Derartige Bestimmungen wurden also in dieser Weise ausgeführt, und dann wurde der Gehalt an Ruthenium durch Reduktion im Wasserstoffstrome ermittelt.

Wie Rutheniumverbindungen, die fixes Alkali enthalten, leicht zu analysieren sind, hat C. Trenkner

schon gezeigt; wir machten uns die von ihm benutzte Methode zu eigen und verfuhren so, daß die betreffenden Verbindungen in einem Platinschiffchen zunächst im Wasserstoffstrome reduziert wurden, und daß dann das Ruthenium nach dem quantitativen Auslaugen mit warmem Wasser erneut reduziert wurde.

Der Stickstoffgehalt in den zu besprechenden basischen Verbindungen wurde durch Verbrennung und Auffangen des Gases über Kali bestimmt; da die stickstoffhaltigen Verbindungen alle leicht zersetzlich waren, ließ sich die Analyse auf diese Weise gut durchführen.

So vorbereitet, begannen wir die Untersuchung der Oxyde des Rutheniums. Den Anfang machte naturgemäß das niedrigste, das Monoxyd RuO.

Die Versuche, dieses von Claus beschriebene Monoxyd darzustellen, welches der genannte Forscher durch Glühen eines Gemenges von Rutheniumchlorür und Soda im Kohlensäurestrome als schwarzgrau gefärbtes, metallisch aussehendes und in Säuren unlösliches Pulver erhalten hatte, mußten von vornherein als ergebnislos angesehen werden, nachdem es C. Trenkner nicht gelungen war, das von Claus beschriebene Rutheniumchlorür darzustellen.

Wir haben aber trotzdem sehr eingehende Versuche angestellt und uns zunächst noch einmal gründlich mit der Frage beschäftigt, ob es doch nicht etwa gelingen könnte, das Rutheniumchlorür zu isolieren.

Wir gingen also vom reinsten, fein gepulverten Ruthenium aus, das vorher im Wasserstoffstrome ausgeglüht, und dann im Vakuum wieder erhitzt worden war, um etwa okkludierten Wasserstoff zu entfernen. Das Produkt wurde in der von Claus und neuerdings von C. Trenkner beschriebenen Weise ausgiebig mit Chlor behandelt.

Im Rohre zeigte sich nach einiger Zeit ein braungefärbter Anflug von Sesquichlorid, der aber nach Beendigung des Versuches durch Wasser nicht völlig zu entfernen war, und wie die Analyse zeigte, ein un-

reines Produkt repräsentierte. Gefunden wurden nämlich folgende Zahlen:

0,0186 g Subst. gaben 0,0110 g Ru.

Berechnet für $Ru_2 Cl_6$	Gefunden
48,84 % Ru.	59,14 % Ru.

Die Masse wurde beim Erwärmen im Chlorstrome von Zeit zu Zeit gut durchgemischt, wie es Claus vorschreibt. Das Resultat dieses ersten Versuches war ein schwarzes Pulver, das einen Rutheniumgehalt von 75,50 % hatte.

0,2664 g Subst. gaben 0,2012 g Ru.

Berechnet für $Ru Cl_2$	Gefunden
59,00 % Ru.	75,50 % Ru.

Das erste Glühprodukt zeigte also einen zu hohen Rutheniumgehalt, daher schlossen wir, daß die Einwirkung des Chlors nicht intensiv genug war, und änderten demgemäß die Versuchsbedingungen dahin, daß wir das Glühen in einem Porzellanrohre über einem großen Teclubrenner vornahmen, und etwa zwei Stunden erhitzten. Zu unserer Überraschung brachte uns die Analyse diesesmal ein noch ungünstigeres Resultat. Das wiederum schwarze Pulver enthielt jetzt 77,09 % Ru.

0,2052 g Subst. gaben 0,1582 g Ru = 77,09 % Ru.

Nachdem auch noch mehrere andere Versuche das gleiche ungünstige, von einander immer stark differierende Resultat ergaben, mußte man den Schluß ziehen, daß die angewandte Temperatur schon über der Zersetzungswärme des Rutheniumchlorürs lag, also hohe Temperaturen nicht zweckmäßig seien.

Schließlich arbeiteten wir auch noch bei 400° und ließen den Chlorstrom vier Stunden lang einwirken. Die Analyse des hierbei erhaltenen Produktes ergab 64,70 % Ru.

0,1581 g Subst. gaben 0,1023 g Ru. = 64,70 % Ru.

Von den bis dahin gefundenen Werten kam dieser dem theoretischen von 59,00 % am nächsten.

Infolgedessen verfolgten wir die Einwirkung des Chlors unter langsamer Steigerung der Temperatur

im Sandbade und konnten hierbei konstatieren, daß Temperaturen unter ca. 240° keine Veränderung eintreten lassen; also lag es nahe anzunehmen, daß sich das Chlorür zwischen 250° und 350° bilden würde. Wir verfuhren dementsprechend einige Stunden und fanden bei der Analyse 97,90% Ru.

0,2056 g Subst. gaben 0,2013 g Ru. = 97,90% Ru.

Die Chloraufnahme war also sehr gering und brachte uns auf den Gedanken, es könne nur, wie man bei Platinmetallen häufig findet, eine Okklusion des Chlorgases stattgefunden haben. Um dieses zu entscheiden, erhitzten wir unseren abgewogenen Chlorkörper im Vakuum und fanden dabei, daß das Gewicht konstant blieb, mithin unsere Annahme sich nicht bewahrheitete.

Wie Claus zu dem Chlorür gelangt ist, bleibt rätselhaft, aus seinen Angaben kann man nichts Näheres ersehen, aber wir glauben nicht zu irren, wenn wir annehmen, daß sein Ausgangsmaterial nicht völlig rein gewesen sein dürfte.

Die somit erneut konstatierte Unmöglichkeit der Darstellung des Chlorürs, machte die weiteren Versuche zur Darstellung des Monoxydes auf dem von Claus beschriebenen Wege hinfällig.

Tatsächlich zeigte sich denn auch bei den angestellten Untersuchungen, daß dasjenige Produkt, welches nach unseren Analysen aus 64,70% Ru und 35,30% Cl. bestand, bei dem Glühen mit Soda im Kohlensäurestrome ein Präparat lieferte, welches nach dem Auswaschen mit Wasser wohl in Säuren unlöslich war, auch metallisch aussah, nach der Analyse aber nur 71,96% Ru enthielt, während sich für RuO: 86,40% Ru berechnen:

Angewandt: 1) 0,1676 g Subst., gefunden: 0,1206 g = 71,96% Ru.

2) 0,0801 g : 0,0577 g = 72,03% Ru.

Wir versuchten daher auf einem anderen Wege zu der gewünschten Verbindung zu gelangen, und somit den Beweis für die Existenz des Monoxydes

zu erbringen, indem wir nämlich direkt metallisches Ruthenium mit Soda im Luftstrome erhitzten.

Aber auch hier hatten wir nicht den gewünschten Erfolg zu verzeichnen, denn das Produkt, welches wir schließlich erhielten, lieferte nach dem Auslaugen bei der Analyse folgende Zahl:

Angewandt: 0,1704 g Subst., gefunden: 0,1260 g = 73,94 % Ru.

Die Verbindungen des zweiwertigen Rutheniums — wenn solche überhaupt existieren — dürften nur sehr labile Körper sein, die in ihrem Bestreben in die höherwertigen Formen überzugehen höchstens als unbeständige Zwischenprodukte denkbar sind und an Eisen und Chrom erinnern.

Für diese unsere Ansicht spricht auch die Existenz eines löslichen Chlorürs, das Claus[1]) in dem blauen Filtrate des Schwefelwasserstoffniederschlages von dreiwertigen Rutheniumverbindungen vermutete. Diese Flüssigkeit ist äußerst leicht zersetzlich, geht beim Eindampfen in Sesquichlorid über und gibt keine Salze, daher konnte man das Chlorür aus ihr nicht isolieren. —

Es wurde schon erwähnt, daß man durch Glühen eines Gemenges von metallischem Ruthenium und Soda im Luftstrome nicht zum Monoxyd gelangen könne, da die Oxydation weiter fortschreitet. Claus[2]) benutzte ein nur wenig verschiedenes Verfahren zur Darstellung des Sesquioxydes Ru_2O_3.

Er erhitzte pulveriges Metall in einem Platintigel auf dunkle Rotglut und fand, daß eine Aufnahme von 18 % Sauerstoff schnell vor sich ging, die weitere dann aber verlangsamt wurde, indem das zuerst schwarze Produkt einen schwarzblauen Farbenton annahm, und auf 100 Teile Ruthenium 23—24 Teile Sauerstoff enthielt. Bei sehr anhaltendem Glühen nahm auch dieses Oxyd an Gewicht zu, ohne jedoch in das Dioxyd überzugehen.

[1]) Ann. Pharm. 59, 239.
[2]) Ann. Pharm. 59, 236.

Debray und Joly[1]) traten hier Claus entgegen; sie nehmen auf Grund ihrer Arbeiten an, daß in dem Glühprodukt Dioxyd, RuO_2, neben metallischem Ruthenium vorhanden sei. Da man durch Erhitzen im Sauerstoffstrome das Metall tatsächlich in Dioxyd verwandeln kann, erscheint es zweifelhaft, welche Anschauung die größte Berechtigung besitzt.

Debray und Joly schreiben in den Comptes rendus: „Chauffé au moufle à la température du rouge vif, le ruthénium s'oxyde rapidement tout d'abord; il prend la couleur bleue caractéristique au bioxyde. Il a fixé:

Au bout de:	Oxygène pour 100:
1 h.	16,62
3 h.	20,18
4 h.	20,92
5 h.	21,28.

Puis l'absorption d'oxygène devient d'une extrême lenteur. La transformation en bioxyde RuO_2 (Ru = 52) exigerait une augmentation de poids de 23,53 pour 100. Chauffés dans un courant d'oxygène au rouge sombre, dans une tube de verre, divers échantillons de métal nous ont donné des augmentations de poids inférieurs ou supérieurs aux précédents, sans qu'il fût possible d'atteindre la composition du bioxyde. Il en fût de même au rouge vif; bien que la matière presentât la couleur et l'aspect cristallin de l'oxyde sublime, sa composition était loin de correspondre à la formule RuO_2. Dans touts les expériences, le ruthénium n'a été que superficiellement oxydé. Si, en effet, on le pulvérise dans un mortier d'agate et si on le chauffe de nouveau dans un courant d'oxygène au rouge blanc pendant plusieurs heures, on finit par le transformer entièrement en une matière d'un beau bleu indigo, cristalline, dont la composition diffère peu de celle du bioxyde:

	Calculé	Trouvé
Ru	76,47	76,81
O_2	23,53	—
	100,00.	

[1]) Compt. rend. 106, 102.

La formation d'un sesquioxyde Ru_2O_3, déduite par Claus d'une expérience, dans laquelle le ruthénium avait absorbé de 18 à 19 pour 100 d'oxygène — calculé Ru_2O_3 : 18,75 % — n'est donc pas admissible.

Abgesehen davon, daß die für das Atomgewicht des Rutheniums angenommene Zahl schon zur Schwächung der Resultate von Debray und Joly beiträgt — es berechnen sich nämlich für RuO_2 : 76,07 % Ru und für Ru_2O_3 : 80,90 % Ru — sind diese Ausführungen, trotz ihres diktatorisch klingenden Schlußsatzes, durchaus mangelhaft, da die Forscher ja an der Stelle der von Claus vorgeschriebenen Luft einfach Sauerstoff verwendet, und die Vorgänge in dem ersteren Medium fast ganz ignoriert haben.

Wir wiederholten deshalb die Versuche und gingen bei der Oxydation so zu Werke, daß wir im Wasserstoffstrome reduziertes, feinpulveriges Ruthenium, nachdem es im Vakuum erhitzt worden war, in einen Platintiegel von konstantem Gewichte einwogen und der Hitze einer kleinen Bunsenflamme aussetzten. Der Tiegel befand sich im Ausschnitt einer Asbestplatte [1]), so daß das Metall der reduzierenden Einwirkung der Flammengase entzogen war. Von Zeit zu Zeit wurde mit einem Platindrahte umgerührt und einigemale in einer Reibschale gut verrieben.

Obwohl wir uns natürlich bemühten, so exakt wie nur irgend möglich zu arbeiten, waren bei dieser letzten Operation sehr, sehr geringe Substanzverluste, die wir allerdings nur mittels der Schwingungsmethode bei den Wägungen konstatieren konnten, nicht zu vermeiden.

Um aber die weiter unten folgenden Tabellen nicht zu unübersichtlich zu gestalten, haben wir die Zahlen immer auf die vorhergehenden umgerechnet und sie, wie üblich, abgerundet.

Zu den einzelnen Versuchen ist folgendes zu bemerken:

---

[1]) Vergl. O. Brunck, Zeitschr. f. anal. Chem.
A. Gutbier u. G. Brunner, Zeitschr. f. angew. Chem.

Bei Versuch I und II wurde nur ein einfacher Tiegel benutzt, während bei Versuch III und IV der Tiegel erst noch in einen zweiten eingestellt und dann erhitzt wurde, bei dem III. Versuche wurde das Zerreiben des Produktes in der Achatschale unterlassen. Bei dem IV. Versuche wurden die Tiegel direkt mit einem großen Teclubrenner so stark als möglich erhitzt.

Gewogen wurde in bestimmten Zeitabschnitten, die durch die Erhitzungsdauer bedingt waren, und das Erhitzen wurde in allen Fällen erst dann beendet, wenn Gewichtskonstanz eingetreten war.

Versuch I.

Angewandte Substanz: 0,2645 g.		
Erhitzungsdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
$^1/_2$ h	0,0527 g	19,92
1 h	0,0634 g	23,97
2 h	0,0672 g	25,40
3 h	0,0681 g	25,74
4 h	0,0697 g	26,35
5 h	0,0708 g	26,77
6 h	0,0708 g	26,77
7 h	0,0708 g	26,77
8 h	0,0708 g	26,77
9 h	0,0709 g	26,80
10 h	0,0709 g	26,80

Versuch II.

Angewandte Substanz: 0,3804 g.		
Erhitzungsdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
1 h	0,0845 g	22,2
1 $^1/_2$ h	0,0944 g	24,8
2 h	0,0968 g	25,4
2 $^1/_2$ h	0,0996 g	26,2
3 $^1/_2$ h	0,1015 g	26,6
4 h	0,1019 g	26,8
5 h	0,1026 g	27,02
6 h	0,1030 g	27,08
7 h	0,1028 g	27,03
8 h	0,1028 g	27,03

Versuch III.

Angewandte Substanz: 0,1900 g.		
Erhitzungsdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
10′	0,0124 g	6,52
20′	0,0328 g	17,56
35′	0,0368 g	19,36
50′	0,0400 g	21,05
70′	0,0416 g	21,89
1 1/2 h	0,0456 g	24,00
2 h	0,0468 g	24,63
2 3/4 h	0,0480 g	25,26
4 3/4 h	0,0496 g	26,10
6 3/4 h	0,0502 g	26,42
8 3/4 h	0,0515 g	27,10
10 3/4 h	0,0515 g	27,10
11 h 10′	0,0515 g	27,18
12 h 10′	0,0514 g	27,00
13 h	0,0513 g	27,00
15 h	0,0514 g	27,00
16 h	0,0513 g	27,00
19 h	0,0513 g	27,00
19 h 5′	0,0512 g	26,99

Versuch IV.

Angewandte Substanz: 0,6534 g.		
Erhitzungsdauer	Gewichtszunahme	% Sauerstoff
1/2 h	0,1464 g	22,52
1 h	0,1591 g	24,36
1 1/2 h	0,1648 g	25,23
2 h	0,1700 g	26,01
2 1/2 h	0,1747 g	26,80
3 h	0,1752 g	26,88
3 1/2 h	0,1754 g	26,91
4 h	0,1767 g	27,12
4 1/2 h	0,1767 g	27,12
5 h	0,1767 g	27,12

Was zeigen uns nun diese Versuche? Aus den recht gut übereinstimmenden Resultaten geht hervor, daß pulverförmiges, reines Ruthenium beim Erhitzen an der Luft rund 27 % O aufnimmt, und daß dann das so gebildete Produkt eine weitere Gewichts- resp. Sauerstoffzunahme nicht mehr erfährt.

Das gebildete Produkt, welches übrigens stahlblau gefärbt, und in allen, auch den stärksten Säuren, unlöslich ist, besteht also aus 78,7 % Ru und 21,3 % O; es stellt somit keineswegs Rutheniumsesquioxyd dar, für welches sich 80,9 % Ru und 19,1 % O berechnen.

Da sich nun aber für ein so zusammengesetztes Produkt eine Formel nicht aufstellen läßt, so haben wir uns durch die gewichtsanalytisch verfolgte Reduktion davon überzeugt, ob die gesamte Menge des Rutheniums überhaupt noch vorhanden war, oder ob die Bildung einer sauerstoffreicheren Verbindung unter Verlust an Metall erfolgt war.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Präparat von Versuch II:

0,1489 g Subst. gaben 0,1165 g Ru = 78,79 % Ru.
Ber.: 78,2 % Ru.

2. Präparat von Versuch III:

0,1450 g Subst. gaben 0,1137 g Ru = 78,77 % Ru.
Ber.: 78,42 % Ru.

Ruthenium war also nicht verloren gegangen; man muß daher wohl der Annahme zuneigen, daß die Oxydation des Rutheniums unter den genannten Bedingungen nicht vollkommen bis zum Dioxyd verlaufen kann, sondern daß das Glühprodukt ein inniges Gemenge von Ru und RuO_2 darstellt; daß das letztere vorwaltet, geht nicht allein aus dem hohen Sauerstoffgehalt des Produktes, sondern auch aus der ihm eigenen stahlblauen Färbung hervor.

Wir konnten ferner die Beobachtung machen, daß die Oxydation von metallischem Ruthenium durch eine oberflächlich gebildete Oxydschicht am Fortschreiten gehindert wird. Als wir nämlich in der oben beschriebenen Weise an Stelle von fein verteiltem Ruthenium kleine Metallstückchen an der Luft erhitzten, zeigte sich nach achtstündigem Glühen über dem Teclubrenner nur eine Gewichtszunahme von 21,4 %.

Durch Vergrößerung der Oberfläche ins Unendliche wäre es also schließlich denkbar, auf diesem

Wege zum Dioxyd zu gelangen, doch da das ein Ding der Unmöglichkeit ist, und auch wohl bleiben wird, muß man darauf Verzicht leisten.

Daß das Fortschreiten der Oxydation durch eine dünne Oxydschicht tatsächlich selbst bei Anwendung sehr kräftiger Oxydationsmittel gehemmt wird, läßt sich gut beim Schmelzen des Rutheniums mit Kali und Salpeter beobachten. Wendet man hierbei ganz feines Metall an, so vollzieht sich der Aufschluß in ziemlich kurzer Zeit quantitativ, nimmt man aber kleine Stücke Ruthenium, so bleibt ein verhältnismäßig großer Rückstand von schwarzen Körnchen, die aus oberflächlich oxydiertem Ruthenium bestehen, und in der Schmelze völlig unlöslich sind. Erst wenn man die schützende Oxydschicht durch Reduktion im Wasserstoffstrome entfernt hat, kann man von Neuem Ruthenium in Lösung bringen.

Wir sind nun weiter bemüht gewesen, einen Weg zur Darstellung des Sesquioxydes ausfindig zu machen und haben nach einer Reihe von Mißerfolgen schließlich das Studium des Rutheniumsesquioxydhydrates aufgenommen, einer Verbindung, welche Claus durch Fällen einer Lösung des Sesquichlorides mit Alkalien in Gestalt eines schwarzbraun gefärbten Pulvers erhalten hatte.

Auf einem Umwege gelingt die Darstellung des vielumstrittenen Sesquioxydes ganz gut, wenn auch nicht in absolut reiner Form.

Die reaktionsfähigste, am leichtesten frei von Verunreinigungen zu erhaltende Verbindung des Rutheniums ist das Tetroxyd, welches auf die im Anfange des praktischen Teils beschriebene Methode gewonnen wird.

Versetzt man seine wässerige Lösung mit Alkohol und Salzsäure und dampft einige Male mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so resultiert eine braune, hygroskopische Masse, das Sesquichlorid Ru_2Cl_6.

Fällt man dieses Chorid nach Claus[1]) mit Alkali,

[1]) N. Pet. akad. Bull. 3, 353.

so bildet sich ein braunschwarzer Niederschlag von der Zusammensetzung $Ru_2(OH)_6$, der, wie wir fanden, tatsächlich beim Erhitzen im Kohlensäurestrome Wasser verliert und in das Sesquioxyd übergeht.

Unseren Erfahrungen nach kommt man am besten zum Ziele, wenn man hierbei folgendermaßen verfährt: Sesquichlorid wird in kaltem, schwach angesäuertem Wasser gelöst — in der Wärme bilden sich leicht unlösliche Oxychloride — und mit einem geringen Überschuß von stark verdünnter, reinster Natronlauge versetzt und dann solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat. Es entsteht ein feinpulveriger amorpher, schwarzbraun gefärbter Niederschlag, der so fein ist, daß er durch Dekantieren leider nicht gereinigt werden kann, und der infolgedessen auch beim Filtrieren anfangs trübe abläuft. Er wurde einige Tage mit kochend heißem Wasser behandelt, ohne daß hierdurch das Alkali hätte quantitativ entfernt werden können; nach fünftägigem Waschen verwandten wir daher sehr stark verdünnte Salzsäure (1 : 1000) und dann wieder heißes Wasser, bis endlich im Filtrate weder alkalische noch saure Reaktion mehr nachgewiesen werden konnte.

Dann wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet, und nachdem Gewichtskonstanz eingetreten war, folgendermaßen analysiert:

Das Präparat wurde in ein Platinschiffchen genau abgewogen, welches sich in einem mit zwei eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen Wägegläschen bekannter Art befand — Platinschiffchen und Wägeglas waren natürlich vorher bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden — und nun wurde das Wägegläschen mit samt dem Schiffchen und der Substanz in das Reduktionsrohr übergeführt.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde die Substanz zunächst im Kohlensäurestrome erhitzt, wobei sie unter Feuererscheinung das Wasser abgab, und sich unter Sprengung und Umherschleudern der einzelnen kleinen Teilchen in einen feinblätterigen, schwarzgefärbten Körper verwandelte. Nachdem die

gesamte Menge des Wassers ausgetrieben worden war, ließ man zunächst noch im Kohlensäurestrome, dann aber unter Durchleiten von reiner, trockener Luft erkalten und wiederholte den Prozeß bis zur Gewichtskonstanz.

Infolge der von uns getroffenen Vorsichtsmaßregel, das Erhitzen der im Platinschiffchen befindlichen Substanz in doppelten Röhren, von denen die innere mitgewogen war, vorzunehmen, war es uns möglich, ohne jeglichen Verlust das bei dem Auseinanderspringen des Hydroxydes gebildete Zwischenprodukt genau zu wägen.

Wir erhielten hierbei folgende Zahlen:

1) 0,1020 g Subst. gaben 0,0184 g H_2O ab = 18,00 % H_2O. Ber.: 17,6 %.
2) 0,1123 g Subst. gaben 0,0201 g H_2O ab = 18,09 % H_2O. Ber.: 17,6 % H_2O.

Auf Grund dieser Analysenresultate und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß wir schließlich in dem reduzierten Ruthenium doch noch Alkali nachweisen konnten, scheint unsere Annahme berechtigt zu sein, daß das Zwischenprodukt als Rutheniumsesquioxyd aufgefaßt werden muß.

Wir verfuhren nun weiter so, daß wir das immer noch durch das Wägegläschen geschützte Schiffchen unter Wasserstoff erhitzten und erhielten hierbei schließlich folgende Resultate:

1) 0,1020 g der ursprüngl. angew. Subst. = 0,0836 g des Zwischenproduktes ergaben: 0,0676 g Ru.
2) 0,1122 g der ursprüngl. angew. Subst. = 0,0921 g des Zwischenproduktes ergaben: 0,0749 g Ru.

Berechnet für $Ru_2(OH)_6$:	Gefunden:
66,60 % Ru.	1) 66,27 % Ru.
	2) 66,75 % Ru.
Berechnet für Ru_2O_3:	Gefunden:
80,90 % Ru.	1) 80,86 % Ru.
	2) 81,32 % Ru.

Obwohl die gewonnenen Analysenresultate eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den be-

rechneten Werten zeigten, haben wir doch, wie immer, das reduzierte Ruthenium nochmals mit heißem Wasser ausgewaschen und in jedem Falle, wenn auch nicht quantitativ, so doch qualitativ Alkali mit größter Schärfe nachweisen können.

Wenn es uns somit auch nicht gelungen ist, das Rutheniumsesquioxyd in absolut reiner Form und frei von Alkali zu isolieren, so sprechen unsere Untersuchungen doch dafür, daß das Ru_2O_3 ebensogut existiert als sein Hydrat. Es darf also, wie es von Debray und Joly's Seite geschehen ist, nicht von der Liste der Oxyde gestrichen werden. Jedenfalls ist aber der von Claus zur Herstellung des Sesquioxydes eingeschlagene Weg, nämlich das Erhitzen von metallischem Ruthenium an der Luft, nicht richtig und muß deshalb verlassen werden.

Daß man auf diesem Wege auch kein Produkt von der Konstitution des Dioxydes bekommt, geht aus den in der Tabelle angeführten Zahlen hervor.

Verfährt man dagegen nach Debray und Joly und glüht metallisches Ruthenium im Sauerstoffstrome, so kann man, wie wir in Übereinstimmung mit den beiden genannten Forschern fanden, nach öfterer Wiederholung dieser Operation, das Dioxyd darstellen; leichter führt allerdings die Zersetzung[1]) des Sulfates $Ru(SO_4)_2$ zu demselben Ergebnisse.

Dieses Sulfat bildet sich nach Claus[2]) durch Oxydation eines Sulfides mit konzentrierter Salpetersäure.

Es mögen hier auch einige Worte über die Sulfide des Rutheniums Platz finden. Die in der Literatur[3]) vorhandenen Angaben sind tatsächlich recht ungenau und lückenhaft, was durch die annormalen Eigenschaften der Sulfide und der dadurch verursachten Schwierigkeit ihrer Analyse bedingt ist.

Die Fällung der Sulfide mittels Schwefelwasserstoff ist fast stets von Nebenreaktionen begleitet und

[1]) N. Pet. akad. Bull. 4, 460.
[2]) Ann. Pharm. 56, 257.
[3]) Claus: Ann. Pharm. 59, 245; N. Pet. akad. Bull. 1, 116. Wöhler: Ann. Pharm. 139, 116, 151, 374.

liefert meistens Niederschläge von nicht konstanter Zusammensetzung.

In Berührung mit Luft bilden sich sehr leicht Oxydationsprodukte, deren Zusammensetzung ständig schwankt, und bei dem Versuche, die frisch gefällten und ausgewaschenen Sulfide zu trocknen, verpuffen sie schon bei nur wenig erhöhter Temperatur explosionsartig und unter kräftigem Umherschleudern der einzelnen Teilchen.

Wir haben uns lange vergeblich bemüht, Analysen derartiger Produkte durch Reduktion im Wasserstoffstrome auszuführen, sind aber immer wieder davon belehrt worden, daß sich wohl Schwefelwasserstoff abspaltet, die Substanz aber infolge ihrer explosiven Eigenschaften, selbst unter allen nur erdenklichen Vorsichtsmaßregeln, nicht zur Wägung gebracht werden kann.

Unter anderem stellten wir verschiedene Versuche an, die Sulfide mit konzentrierter Salzsäure und Bromwasser zu oxydieren, und erzielten auch mit dieser für die Sulfidbestimmung ausgezeichneten Methode insofern gute Resultate, als sich das Rutheniumsulfid nach viertelstündigem Erwärmen in der Bromsalzsäure löste unter Bildung von braunem Sesquichlorid resp. -bromid und Schwefelsäure.

Von einer gewichtsanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure mußten wir jedoch absehen, weil bei der Fällung mit Chlorbaryum ein Teil des Rutheniums als nicht zu entfernende Verunreinigung des Baryumniederschlages mitgerissen wurde, und weil es unter keinen Umständen gelang, diese Verunreinigung mittels einer der bekannten Methoden quantitativ zu entfernen.

Da es beim Platin bereits gelungen war, Sulfide synthetisch herzustellen, wurden dahingehende Versuche beim Ruthenium von uns vorgenommen. So wurde feinpulveriges Ruthenium mit der sechsfachen Menge Kaliumcarbonat und Schwefelblumen zusammengerieben und der Schmelzhitze ausgesetzt; ein anderesmal ließen wir Schwefeldampf auf me-

tallisches Ruthenium einwirken und erhitzten Ruthenium und Schwefel zusammen.

In allen diesen Fällen wurde ein Sulfid ebensowenig erhalten, als auf nassem Wege, denn das Ruthenium nahm nur eine geringe Menge Schwefel auf, sodaß wir diese Versuche vorläufig wieder aufgaben.

Um nun wieder auf unser Thema zurückzukommen, so wurde gesagt, daß sich bei der Oxydation des aus Rutheniumsesquichloridlösungen mit Schwefelwasserstoff entstehenden Sulfides das Sulfat $Ru(SO_4)_2$ bildet.

Wir verfuhren zu dessen Gewinnung folgendermaßen:

Zunächst wurde eine Lösung von Sesquichlorid unter Druck mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und der entstehende schwarze Niederschlag auf dem Filter in der üblichen Weise quantitativ ausgewaschen. Da ein solcher Niederschlag schon beim Trocknen auf dem Wasserbade, wie bereits bemerkt, explosionsartig verpufft, trockneten wir ihn im Vacuumexsikkator über Phosphorpentoxyd, nahmen ihn dann vom Filter und oxydierten ihn mit der geringsten nötigen Menge von rauchender Salpetersäure. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade soweit als möglich, d. h. bis zur Syrupkonsistenz, abgedampft, und dann im Luftbade bis zum Festwerden getrocknet.

Dieses Sulfat wurde nun wieder in doppelte Platintiegel eingefüllt und durch Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz zersetzt. Wir möchten nicht versäumen zu erwähnen, daß die Schwefelsäure nur schwer zu vertreiben ist, und daß man daher lange erhitzen muß. Das beste Kriterium für die quantitative Entfernung der Schwefelsäure ist die Kontrolle des Gewichtes, denn das mit den geringsten Mengen Schwefelsäure verunreinigte Produkt ist noch hygroskopisch.

Schließlich wurden als Endprodukt der Zersetzung blaugefärbte Blättchen erhalten, die mit Wasserstoff schon bei geringer Wärme reagieren und

deren quantitative Bestimmung in der oben angegebenen Weise vorgenommen wurde.

Die Analysen so dargestellter Produkte lieferten uns folgende Zahlen:

1)	0,0960 g	Subst. gaben	0,0729 g Ru.
2)	0,1022 g	„ „	0,0775 g Ru.
3)	0,1880 g	„ „	0,1440 g Ru.
4)	0,0429 g	„ „	0,0327 g Ru.

Berechnet für RuO_2:	Gefunden:
	1) 76,07 % Ru.
76,07 % Ru.	2) 75,87 % Ru.
	3) 76,67 % Ru.
	4) 76,22 % Ru.

Was nun ferner die höchsten Oxyde des Rutheniums anbetrifft, so sind das Trioxyd RuO_3 und das Heptoxyd Ru_2O_7, wie wir erneut fanden, absolut unbeständig; ihre Existenz kann aber nicht in Zweifel gezogen werden, da wohldefinierte Salze beider Oxydationsstufen erhalten werden können.

Das Tetroxyd, das wir sehr oft unter den Händen gehabt haben, bildet kein Hydrat und keine Salze, da es zu leicht zersetzlich ist. Es ist ein ausgesprochenes „wahres Superoxyd“ und zeigt daher kräftig oxydierende Eigenschaften.

Die am besten bekannte Verbindung des sechswertigen Rutheniums ist das Kaliumruthenat K_2RuO_4. Wir erhielten es oft beim Schmelzen von metallischem Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und Salpeter im Silbertiegel. Schon mit Kaliumhydroxyd allein geht fein verteiltes Ruthenium nach und nach vollständig in Lösung, doch ist ein Zusatz von Salpeter sehr zu empfehlen, da hierdurch die Aufschließung ganz beträchtlich beschleunigt wird.

Man hat an Stelle von Salpeter auch die Anwendung von Kaliumchlorat empfohlen, doch ist nach unseren Erfahrungen eine solche nicht zweckmäßig, weil durch die zu stürmische Einwirkung des Kaliumchlorats ein Verspritzen der dickflüssigen

Schmelze hervorgerufen wird, während die Reaktion durchaus keinen schnelleren Verlauf nimmt, als bei Zusatz von Salpeter.

Reines Kaliumruthenat kann man aber nur aus dem Tetroxyd gewinnen. Man verfährt dabei nach der Vorschrift von Debray und Joly, indem man 5 g unter Wasser geschmolzenes, chlorfreies Tetroxyd in eine 60° warme Lösung von 7 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser einträgt. Nach Beendigung der auftretenden Gasentwickelung läßt man die dunkelorangefarbige Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten.

Auf diese Weise bekommt man von überschüssigem Alkali freies Kaliumruthenat in grünlichgrauen, langen Nadeln, die an der Luft unter Rotfärbung Feuchtigkeit anziehen und sich, wenn man sie offen stehen läßt, durch Einwirkung von Staub zersetzen.

Behandelt man die wässerige Kaliumruthenatlösung mit Chlor, so färbt sie sich zuerst tiefgrün, was auf die Bildung von $KRuO_4$, dem Kaliumsalz des Heptoxydes Ru_2O_7, schließen läßt, bei weiterer Einwirkung von Chlor bildet sich, wie schon beschrieben ist, das Tetroxyd RuO_4.

Die Eigenschaften dieses merkwürdigen Körpers sind größtenteils schon erwähnt worden, es möge hier nur noch Einiges nachgetragen werden. Sein spezifisches Gewicht ist größer als das der konzentrierten Schwefelsäure, infolgedessen sinkt es in dieser, allerdings unter Zersetzung, unter.

Die Formel RuO_4 wurde von Debray und Joly[1]) aus der Dampfspannung, die bei 42° = 20 mm beträgt, abgeleitet.

Wir hätten außerordentlich gern eine direkte quantitative Bestimmung dieser außerordentlich interessanten Verbindung ausgeführt, mußten aber doch davon abstehen, da alle Eigenschaften des Tetroxydes sich diesem Plane entgegenstellten. Es möge genügen, wenn wir anführen, daß das Tetroxyd ständig

[1]) Comp. rend. 106, 328.

verdampft, und daß somit schon die Wägung der Analysensubstanz ohne ganz besondere, uns nicht zur Verfügung stehende Vorsichtsmaßregeln absolut unmöglich ist.

Das Tetroxyd gibt seinen Sauerstoff unter Wärmeentwickelung ab; man muß daher bei der Reduktion mit Alkohol recht vorsichtig zu Werke gehen; es passierte uns des öfteren, daß sich der Alkohol entzündete. Umgehen läßt sich diese Gefahr dadurch, daß man ganz verdünnten Alkohol in ganz geringer Menge zusetzt; es genügen nämlich, wie wir öfter konstatieren konnten, die geringsten Spuren von organischer Substanz, um an einer Stelle der Tetroxydlösung eine Reduktion hervorzurufen, die, einmal eingeleitet, sich mit enorm großer Geschwindigkeit durch die ganze Flüssigkeit fortpflanzt.

Eine Reduktion tritt auch beim Stehen einer wässerigen Tetroxydlösung am Lichte ein, wenn sich im zerstreuten Tageslicht die Lösung einige Tage auch ganz gut unzersetzt hält, vorausgesetzt allerdings, daß man sie in einem völlig staubfreien, mit Glasstöpsel versehenen Gefäße aufbewahrt; später zeigt sich aber ein an den Gefäßwandungen fest haftender schwarzer Überzug.

Schneller tritt diese Abscheidung im direkten Sonnenlichte auf, dabei verschwindet der für das Tetroxyd charakteristische Ozongeruch, und es hinterbleibt eine wasserhelle Flüssigkeit. —

Beiläufig möchten wir hier einer interessanten Beobachtung Erwähnung tun, die wir machen konnten, als wir eine Lösung von Tetroxyd mit Salpetersäure versetzt dem Lichte aussetzten. Es trat eine rote Färbung, wahrscheinlich infolge der Bildung eines Stickoxyd enthaltenden Körpers, auf, den wir jedoch, seiner leichten Zersetzlichkeit wegen, nicht isolieren konnten. —

Dem oben erwähnten, durch Licht abgeschiedenen, schwarzen Zersetzungsprodukte des Tetroxdes erteilten Debray und Joly[1]) die Formel Ru_2O_5. Es

[1]) Comp. rend. 106, 328.

stellt nach ihrer Ansicht ein Gemenge von RuO_2 und RuO_3 in konstantem Verhältnis dar.

Wir können dieser Behauptung auf Grund unserer jetzt zu beschreibenden Versuche nicht zustimmen. Wir ließen eine wässerige Lösung von Tetroxyd in einem mit einem Korkstopfen verschlossenen Kolben am Lichte stehen und fanden nach 12 Stunden eine völlige Zersetzung vor; die Flüssigkeit war absolut farblos, und an den Wänden und am Boden des Gefäßes hatte sich eine schwarze, nicht krystallinische Masse niedergeschlagen, welche vorsichtig entfernt und nach dem Auswaschen mit Wasser im Vacuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgende Zahlen:

1) 0,1680 g Subst. gaben 0,1110 g Ru = 66,01% Ru.
2) 0,1005 g „ „ 0,0663 g Ru = 66,00% Ru.

Der Rest wurde bei 100° getrocknet und lieferte dann folgende Zahlen:

1) 0,2540 g Subst. gaben 0,1750 g Ru = 68,90% Ru.
2) 0,1020 g „ „ 0,0700 g Ru = 68,62% Ru.

Von einer Bildung des Ru_2O_5, für das sich 71,77% Ru berechnen, konnte also keine Rede sein.

Jetzt ließen wir die wässerige Lösung in einer mit größter Sorgfalt gereinigten Glasstöpselflasche stehen und konstatierten erneut, daß unter diesen Bedingungen die Selbstzersetzung nur äußerst langsam erfolgt; erst nach zwei Tagen trat, kurz nachdem die Flasche einmal geöffnet worden war, Abscheidung des schwarzen Niederschlages ein, der gleich wie der erste behandelt wurde und nach dem Trocknen im Exsikkator folgende Zahlen lieferte:

0,0624 g Subst. gaben 0,0417 g Ru = 66,82% Ru.

Nach dem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz lieferte das Produkt folgende Zahlen:

1) 0,2030 g Subst. gaben 0,1420 g Ru = 69,98% Ru.
2) 0,1190 g „ „ 0,0830 g Ru = 69,74% Ru.

Also auch in diesem Falle war von Bildung des Ru_2O_5 nichts zu bemerken.

Ebenso müssen wir die Existenz einer Verbindung von der Form Ru_4O_9 ganz entschieden verneinen, die Debray und Joly[1]) beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Tetroxyd auf 100° ihren Beschreibungen nach erhalten haben.

Als wir den Versuch in einem bedeckten Becherglase wiederholten, destillierte das Tetroxyd unter Verbreitung von intensivem Ozongeruch ab und hinterließ eine wasserklare Flüssigkeit, in der auch keine Spur von Ruthenium mehr nachzuweisen war.

An und für sich war das für uns nicht wunderbar, denn wir konnten es schon von vornherein absolut nicht verstehen, wie es möglich sei, daß eine Verbindung, welche, wie das Tetroxyd, schon bei gewöhnlicher Temperatur ständig verdampft in wässeriger Lösung bei 100° gerade ein neues Oxyd liefern sollte, während alle Eigenschaften dieses Oxydes dafür sprechen, daß es das Bestreben hat, ohne Zersetzung zu destillieren.

Von der ersten dieser beiden, also nicht existierenden Oxyde kennen Debray und Joly[1]) auch Hydrate.

Wenn man nämlich eine Lösung von Kaliumruthenat mit Salpetersäure versetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag. Claus[2]) vermutete in ihm das Sesquioxydhydrat $Ru_2(OH)_6$, während Debray und Joly ihm die Konstitution $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$ zuerkennen. Weder Claus noch die französischen Forscher geben befriedigende Analysen an; die Annahme beider Parteien sind vielmehr spekulativer Natur.

Nachdem unsere Untersuchungen gezeigt hatten, daß das Ru_2O_5 nicht existiert — auch aus den von Debray und Joly angeführten Analysen geht nicht hervor, daß sie ein derartiges Oxyd überhaupt isoliert haben — mußten wir nun auch die letztgenannten

[1]) Comp. rend. 106, 1494.
[2]) Ann. Pharm. 59, 237.

Versuche wiederholen, um uns über die einschlägigen Verhältnisse zu orientieren.

Bei unseren Versuchen zeigte sich, daß weder die eine noch die andere Ansicht richtig ist, sondern daß der schwarze Niederschlag als ein Oxydgemisch von wechselnder Zusammensetzung anzusprechen ist.

Als Ausgangsmaterial verwandten wir teils Kaliumruthenat, das nach Debray und Joly's oben erwähnter Vorschrift hergestellt war, teils solches nach einer Vorschrift von Claus, der 3 Teile metallischen Rutheniums mit 24 Teilen Ätzkali und 3 Teilen Salpeter im Silbertiegel schmilzt, und dadurch zu einem Produkte gelangt, das einen geringen Überschuß an Alkali enthält.

Das Kaliumruthenat wurde in der Kälte in nicht zu viel Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt. Die entstehenden schwarzen Niederschläge hielten Spuren von Alkali zurück, die auch durch mehrtägiges Waschen mit siedend heißem Wasser nicht zu entfernen waren. Die quantitative Bestimmung dieser Verunreinigungen als Alkalisulfat wurde bewerkstelligt durch Ausziehen des reduzierten Rutheniums mit heißem Wasser und Abdampfen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure in einer Platinschale.

Mit Salzsäure gaben die Niederschläge eine dunkelgefärbte, braune Lösung von Sesquichlorid unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Diese Erscheinung deutet darauf hin, daß Sesquioxydhydrat vorhanden war, und daß ein Gemisch von RuO_2 und $RuO_3 = Ru_2O_5$ nicht vorlag, da die Gegenwart eines höheren Oxydes eine Chlorentwicklung mit Salzsäure im Gefolge gehabt hätte, die aber von uns nicht beobachtet werden konnte.

Die Analysen zeigen beträchtliche Schwankungen.

Debray und Joly's Hydrat $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$ soll nach der Theorie enthalten:

63,68 % Ru und 11,27 % H_2O.

Das Sesquioxydhydrat $Ru_2(OH)_6$:

66,96 % Ru und 17,68 % H_2O.

Es folgen hier einige unserer Analysen:

Angewandte Substanz:	H_2O:	Ru:	% H_2O:	% Ru:
1) 0,1148 g	0,0156 g	0,0758 g	13,60	66,03
2) 0,2190 g	0,0327 g	0,1425 g	14,93	65,07
3) 0,2359 g	0,0572 g	0,1354 g	24,25	57,40
4) 0,3602 g	0,0890 g	0,2118 g	24,71	58,80
5) 0,3327 g	0,0454 g	0,2185 g	13,64	65,67

Der Alkaligehalt belief sich bei Analyse 4 auf 0,0050 g K_2SO_4 = 1,39 %.

Denselben schwarzen Hydratniederschlag $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$ wollen Debray und Joly auch durch Reduktion einer Kaliumruthenatlösung mit Alkohol erhalten haben. Wir konnten uns aber auch hier von der Unrichtigkeit ihrer Behauptung überzeugen.

Als wir eine Kaliumruthenatlösung mit Alkohol versetzten, schied sich ein ganz feiner, schwarzer Niederschlag ab, der sich nur nach dem Einmengen auf dem Wasserbade filtrieren ließ. Er wurde in der gleichen Weise behandelt, wie der mit Salpetersäure erzeugte, oben beschriebene Körper und lieferte bei der Analyse von der Theorie für $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$ ganz abweichende Werte.

Berechnet für $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$:

63,68 % Ru + 11,27 % H_2O.

Gefunden wurden:

Angewandte Substanz.	H_2O.	Ru.	% H_2O.	% Ru.	% K_2SO_4.
1) 0,2012 g	0,0317 g	0,1294 g	15,76	64,31	—
2) 0,2414 g	0,0498 g	0,1452 g	20,61	60,14	1,53
3) 0,2302 g	0,0304 g	0,1474 g	13,20	64,02	1,21

Es handelt sich bei diesen Oxydgemischen also keineswegs um Produkte von konstanter Zusammensetzung, und es ist unbegreiflich, wie Debray und Joly die Literaturangaben mit derartigen unsicheren Formeln beschweren konnten.

Wir kommen nun zum zweiten Teil unserer Arbeit.

Während wir im ersten unser Augenmerk hauptsächlich auf die Sichtung schon vorhandenen Materials wandten, handelte es sich in diesem um die Darstellung neuer Verbindungen.

Es mögen hier an erster Stelle zwei Körper Erwähnung finden, die zwar schon bekannt waren, deren Bildungsweise wir aber auf einem neuen Wege bewirken konnten.

Claus[1]) hatte durch Versetzen von salpeterhaltigem Kaliumruthenat mit Salzsäure und Abdampfen zur Krystallisation ein braunes Salz erhalten, dem er die Formel $RuCl_4 \cdot 2KCl$ zuschrieb.

Joly[2]) trat aber auch hier als Gegner auf, mit der Behauptung, daß dieses Salz Stickoxydgruppen enthalte. Es war ihm nämlich gelungen, Rutheniumsesquichlorid durch Kochen mit überschüssiger Salpetersäure in ein rotes Nitrat $Ru_2Cl_6(NO)_2 \cdot H_2O$[3]) überzuführen; und da er von dem Claus'schen $RuCl_4 \cdot 2KCl$ keine stimmende Analyse erhalten konnte, schrieb er dem Doppelsalze die Konstitution $Ru_2Cl_6(NO)_2 \cdot 4KCl$ zu.

Wir stellten uns die Aufgabe, über die Zusammensetzung dieser Doppelsalze eine Entscheidung herbeizuführen und festzustellen, ob stickoxydhaltige Körper überhaupt existenzfähig sind.

Das Joly'sche Salz zeigte, im Gegensatze zu dem Claus'schen, in Lösung einen mehr dunkelroten Farbenton.

Wir begannen unsere Versuche damit, daß wir eine salpeterhaltige Ruthenatschmelze mit Salzsäure zur Krystallisation eindampften, erhielten aber dabei stets ein bräunliches Salz, dessen Rutheniumgehalt weder dem Claus'schen noch dem Joly'schen entsprach; es war vielmehr nichts anderes als $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$.

[1]) N. Pet. akad. Bull. 1, 103.
[2]) Comp. rend. 107, 994.
[3]) Comp. rend. 108, 854.

Dann setzten wir zu einer überschüssigen Salpeter enthaltenden Kaliumruthenatschmelze Salzsäure, ohne vorher in Wasser gelöst zu haben.

Wie nicht anders zu erwarten war, entwickelte sich infolge des gebildeten Chlors Tetroxyd; daneben aber schied sich eine geringe Menge eines braungefärbten Niederschlages ab, der, wie es sich zeigte, in heißer Salzsäure löslich war.

Die von dieser genannten Abscheidung abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt; hierbei krystallisierte eine braunschwarz gefärbte Masse aus, welche von Wasser mit dunkelbrauner Farbe gelöst wurde und nach dem Umkrystallisieren als $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$ erkannt wurde, denn die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,2111 g Subst. gaben 0,0611 g Ru.

Berechnet für $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$:	Gefunden:
28,46 % Ru.	28,96 % Ru.

Die bei der ersten Abscheidung erhaltene Mutterlauge wurde weiter eingedampft, bis eine Probe bei dem Erkalten wieder eine Krystallisation lieferte; diese war nicht einheitlich, denn bei der Betrachtung unter dem Mikroskope ließen sich neben den gefärbten auch ungefärbte — nämlich Chlorkaliumkrystalle erkennen*) —.

In Wasser löste sich diese Abscheidung mit der bekannten dunkelbraunen Farbe auf und lieferte bei dem Umkrystallisieren ebenfalls wieder $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$, wie folgende Analyse zeigt:

0,1005 g Subst. gaben 0,0287 g Ru = 28,57 % Ru.

Berechnet für $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$: 28,46 % Ru.

Schließlich erhielten wir durch Eindampfen der Mutterlauge dieser Krystalle nochmals eine Abscheidung, die etwas geringeren Rutheniumgehalt hatte, nämlich:

*) Die Mutterlauge dieser Krystallisation lieferte bei weiterem Einengen noch eine gelbrot gefärbte Abscheidung, die aber nur 7,09 % Ru enthielt, wie folgende Analyse bewies: 0,0909 g Subst. gaben 0,0644 g Ru.

0,1030 g Subst. gaben 0,0281 g Ru = 27,3 % Ru.

Berechnet für $Ru_2Cl_6 \cdot (NO)_2\ 4KCl$: 26,26 % Ru.

Stickstoff konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, sodaß wir keine Anhaltspunkte für die Stickoxydverbindung besitzen.

Wir nahmen deshalb unsere Zuflucht schließlich zu einer anderen Methode, die auch nach einigen vergeblichen Bemühungen endlich von Erfolg begleitet war.

Es wurde nämlich zunächst die braune schwach salzsaure Sesquichloridlösung mit Chlorkalium versetzt und in diese Lösung auf dem Wasserbade gasförmiges Stickoxyd eingeleitet.

Das Gas wurde aus Kupferspänen und Salpetersäure im Kipp'schen Apparate entwickelt, um seine Zufuhr gut regulieren zu können.

Die braune Lösung veränderte sich auch nach längerer Behandlung mit Stickoxyd nicht; wir glaubten deshalb die Versuchsbedingungen nicht richtig gewählt zu haben und wiederholten die beschriebene Operation unter guter Kühlung der Chloridlösung.

Wiederum konnten wir einen Mißerfolg konstatieren, die Lösung änderte ihre Farbe absolut nicht.

Schließlich gelang es doch noch, den richtigen Weg zur Bildung der Joly'schen roten Lösung zu finden. Man muß nämlich beim Eindampfen der braunen Lösung von Sesquichlorid und Chlorkalium auf dem Wasserbade fortwährend Stickoxyd einleiten. Lange Zeit verändert sich die Farbe hierbei nicht, bei einer bestimmten Konzentration tritt aber allmählich ein Farbenumschlag ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkelhimbeerrot und läßt beim Erkalten einen roten Niederschlag fallen, welcher der Formel $Ru_2Cl_6\ (NO)_2 \cdot 4KCl$ entspricht. Das Salz wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Einleiten von Stickoxyd gereinigt und analysiert. Es gaben:

1) 0,1005 g Subst. 0,0263 g Ru.
2) 0,1240 g „ 0,0324 g Ru.
3) 0,0886 g „ 0,0233 g Ru.

Berechnet:	Gefunden:
für $Ru_2Cl_6(NO)_2 \cdot 4KCl$.	1) 26,16 % Ru.
26,26 % Ru.	2) 26,12 % Ru.
	3) 26,27 % Ru.

Die Analysen beweisen, daß Joly mit seiner Behauptung zufällig das Richtige getroffen hat. Das stickoxydhaltige Doppelsalz ist existenzfähig, bildet sich aber ebensowenig wie das Claus'sche $RuCl_3 \cdot 2KCl$ beim Versetzen einer Salpeter enthaltenden Ruthenatschmelze mit Salzsäure. Es entsteht bei dieser Operation, wie gezeigt wurde, lediglich das Kaliumchloriddoppelsalz vom dreiwertigen Ruthenium $Ru_2Cl_6 \cdot 4KCl$.

Der zweite, an dieser Stelle zu besprechende Körper ist eine Ammoniakverbindung.

Wir konnten, wie bereits gesagt, das von Claus beschriebene Chlorür durch Einwirkung von Chlor auf Ruthenium nicht erhalten und sprachen die Ansicht aus, daß die zweiwertigen Rutheniumverbindungen sehr labile Körper sind, die die Neigung haben, in höherwertige überzugehen, und daß das blaue, lösliche Chlorür nur eine allotrope Modifikation des Sesquichlorides ist.

Eine Bestätigung hierfür läßt sich darin erblicken, daß es gelang von dem blauen, löslichen Chlorür eine Ammoniakverbindung herzustellen, die Joly [1]) vom Sesquichlorid bekommen hatte. Daß in dem blauen Filtrate des Schwefelwasserstoffniederschlages ein Chlorür vorhanden sei, hatte Claus nur vermutet, isolieren konnte er den blauen Körper nicht, da sich die Lösung beim Eindampfen unter Bildung von Ru_2Cl_6 stets zersetzte.

Joly [1]) hatte durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Rutheniumsesquichlorid eine Verbin-

[1]) Comp. rend. 115, 1299.

dung von der Form $Ru_2Cl_6 \cdot (NH_3)_7$ darstellen können, die aus konzentriertem Ammoniak in dunkelroten Krystallen als $Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot (NH_3)_7 \cdot 3H_2O$ ausfällt.

Den Herren A. Gutbier und C. Trenkner gelang es vor kurzem im hiesigen Laboratorium die entsprechenden Salze vom Sesquijodid und Sesquibromid zu erhalten, und wir konnten jetzt auf einem neuen Wege zu der Chlorverbindung gelangen.

Die schwach salzsaure Lösung des Sesquichlorides wurde eine halbe Stunde in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand ein dicker, schwarzer Sulfidniederschlag von Ru_2S_3, und die überstehende Flüssigkeit nahm eine lasurblaue Farbe an. Nach dem Abfiltrieren wurde in das schön blaue Filtrat so lange ein lebhafter Kohlensäurestrom eingeleitet, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden war. Dann wurde die blaue Flüssigkeit in das doppelte Volumen konzentrierten Ammoniaks gegeben und über freier Flamme ohne Rücksicht auf den sich bildenden, dunklen Niederschlag zur Hälfte eingedampft.

Dabei resultierte eine rote Flüssigkeit, die nunmehr filtriert, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft werden konnte, ohne sich zu zersetzen.

Den trockenen, dunkelroten Körper spült man nun mit verdünntem Alkohol auf ein Filter und wäscht zur Entfernung des Chlorammoniums so lange mit alkoholhaltigem Wasser, bis das Filtrat beim Eindunsten keinen Rückstand mehr läßt.

Der blättchenförmige, rote Farbstoff wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt; er ist mit dunkelroter Farbe leicht löslich in Wasser und zerfällt beim trockenen Erhitzen glatt in metallisches Ruthenium, das schwammförmig zurückbleibt, Chlorammonium und Wasser.

Bei der Analyse gaben:

1) 0,1133 g Subst. 0,0412 g Ru.
   0,1133 g „ 0,1188 g Ag Cl.

2) 0,1086 g Subst. 0,0397 g Ru.
0,1086 g „ 0,1120 g Ag Cl.
3) 0,0952 g „ 14,80 ccm N. bei 22,0° und 737,5 mm Druck.
0,1398 g Subst. 22,0 ccm N. bei 22,0° und 737,0 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 + 3H_2O$:	I.	II.
36,82% Ru.	36,36% Ru.	36,59% Ru.
25,72% Cl.	25,93% Cl.	25,50% Cl.
17,74% N.	17,44% N.	17,66% N.

Basische Verbindungen mit Ammoniak sind beim Ruthenium zuerst von Claus[1]) hergestellt worden, er kennt $Ru \begin{matrix} NH_3\ OH \\ NH_3\ OH \end{matrix} \cdot 4H_2O$ u. $Ru \begin{matrix} NH_3 \cdot NH_3 \cdot OH \\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot OH \end{matrix}$, die der ersten und zweiten Platinbase Reiset's entsprechen. Die Herren A. Gutbier und C. Trenkner konnten diesen beiden noch eine dritte von der Zusammensetzung $RuO \begin{matrix} NH_3\ OH \\ NH_3\ OH \end{matrix} \cdot 2H_2O$ hinzufügen.

Vom Platin existiert neben Ammoniakverbindungen bereits eine ganze Reihe Pyridinabkömmlinge, aber noch keine einzige Verbindung mit anderen Stickstoffderivaten.

Beim Ruthenium ist es uns nun gelungen, an die Stelle des Ammoniaks einen anderen Komplex, nämlich Hydrazinhydrat, einzuführen. Wir konnten auf dem folgenden Wege die Verbindung $Ru \begin{matrix} NH_2 \cdot NH_2 \cdot OH \\ NH_2 \cdot NH_2 \cdot OH \end{matrix} + 4H_2O$ erhalten: Man bringt eine schwach salzsaure Lösung von Sesquichlorid in der Kälte mit verdünntem Hydrazinhydrat zusammen. Hierbei findet zunächst keine Einwirkung statt, bringt man aber die Lösung auf das Wasserbad und dampft ein, so schlägt die

[1]) N. Pet. akad. Bull. 4, 462.
N. Pet. akad. Bull. 1, 123; 4, 462.

braune Farbe in kirschrot um. Bei weiterem Eindampfen zersetzt sich die rote Lösung wieder, nimmt einen hellgelben Ton an und hinterläßt beim völligen Eindunsten eine grünlich braune, amorphe, spröde Masse. Man zerreibt dieselbe zu feinem Pulver und wäscht auf einem Filter so lange mit verdünntem Alkohol, bis sich im Filtrat kein Hydrazinchlorhydrat nachweisen läßt.

Hierauf löst man das Pulver in heißem Wasser und schüttelt mit frisch gefälltem, alkalifreien, überschüssigen Silberoxyd.

Die vorher neutral reagierende, schmutzigbraune wässerige Auflösung zeigt nach dem Abfiltrieren vom Silberoxyd die ursprüngliche, kirschrote Färbung und hat stark alkalische Reaktion angenommen.

Sie bildet eine starke Base, die Ammoniak aus seinen Salzen auszutreiben vermag, ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert in schimmernden, quadratischen, violetten Blättchen.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde sie rein erhalten.

Auf dem Wasserbade läßt sie sich unzersetzt eindampfen, beim Verdunsten im Vakuum verwandelt sie sich in eine dunkelblaue, hygroskopische Masse, die beim Trocknen bei 95—100° wieder rot wird, bei 120° Zersetzung erleidet.

Zufolge dieser leichten Zersetzlichkeit mußte von einer Wasserbestimmung abgesehen werden.

Durch Salzsäure färbt sich die rote Lösung beim Erwärmen gelb, und beim Eindampfen scheiden sich gelbe, nadelförmige Krystalle ab.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

1) 0,1606 g Substanz lieferten 0,0604 g Ru.
2) 0,1412 g „ „ 0,0530 g Ru.
1) 0,1176 g „ „ 21,2 ccm N. bei 20° und 743 mm Druck.
2) 0,1256 g Substanz lieferten 22,8 ccm N. bei 20° und 743 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
für $Ru \begin{matrix} NH_2 \cdot NH_2 \cdot OH \\ NH_2 \cdot NH_2 \cdot OH \end{matrix} + 4\,H_2O$		
	37,43 % Ru.	1) 37,62 % Ru.
	20,61 % N.	20,53 % N.
		2) 37,58 % Ru.
		20,68 % N.

Auch Hydrazinchlorhydrat geht mit Sesquichlorid Verbindung ein, es entsteht hierbei ein Doppelsalz $Ru_2Cl_6 \cdot 4\,N_2H_4 \cdot HCl$, das also ganz dem Chlorammon — bezw. Kali — Doppelsalz $Ru_2Cl_6 \cdot 4\,KCl$ entspricht.

Zur Darstellung löst man wieder Sesquichlorid in verdünnter Salzsäure und versetzt in der Kälte mit der berechneten Menge $N_2H_4 \cdot HCl$, das in wenig Wasser gelöst wurde.

Läßt man die beiden Salze einige Zeit in der Kälte aufeinander einwirken und dampft dann auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich aus der hellbraun gewordenen Lösung braune Tafeln, die das genannte Salz mit Hydrazinchlorhydrat verunreinigt enthalten, aus.

Man spült auf ein Filter und wäscht gründlich mit verdünntem Alkohol aus.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man ein orangefarbenes, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver, das beim Erhitzen im Röhrchen unter Entwickelung weißer Dämpfe von Hydrazinchlorhydrat zersetzt wird.

1) 0,1890 g Substanz gaben 0,0553 g Ru.
2) 0,1224 g „ „ 0,0357 g Ru.
1) 0,1890 g „ „ 0,3950 g Ag Cl.
2) 0,1224 g „ „ 0,2540 g Ag Cl.
3) 0,1620 g „ „ 23,8 ccm N. bei 19° und 724 mm Druck.
0,1462 g Substanz gaben 21,4 ccm N. bei 20° und 732 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $Ru_2Cl_6 \cdot 4N_2H_4 \cdot HCl$.	I.	II.
29,46 % Ru.	29,28 % Ru.	29,23 % Ru.
51,42 % Cl.	51,67 % Cl.	51,31 % Cl.
16,22 % N.	16,36 % N.	16,42 % N.

Eine Arbeit von Rosenheim und Maaß[1]) legte die Einfachheit der Darstellung von Pyridinverbindungen des Palladiums dar. Die Verfasser konnten die dem Palladosamminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$ entsprechende Pyridinbase auf sehr einfache Weise aus dem Palladiumchlorür darstellen.

Sie setzten Pyridin dem genannten Chlorür im Überschusse zu, kochten die farblose Lösung und versetzten mit starker Salzsäure. Die gewünschte Verbindung schied sich dann als hellgelbes Krystallpulver ab.

Diese Arbeit veranlaßte uns, beim Ruthenium die gleichen Versuche anzustellen.

Wir gingen zu dem Ende vom Sesquichlorid aus, versetzten mit Pyridin und Salzsäure, kamen aber dabei zu keinem Resultate.

Dann versuchten wir das Pyridin in Dampfform einwirken zu lassen.

Eine kleine Menge trockenen Sesquichlorids wurde in einem Schiffchen in ein Glasrohr gegeben, das einerseits mit einem Pyridin enthaltenden Fraktionierkölbchen verbunden war. Durch Erwärmen des Kölbchens bewirkten wir die Entwickelung von Pyridindämpfen, die in der Kälte nicht auf das Sesquichlorid einwirkten.

In der Hitze erhielten wir eine dunkelgrüne Schmiere, die sich nicht weiterverarbeiten ließ.

Da die Versuche mit Sesquichlorid erfolglos blieben, nahmen wir unsere Zuflucht zu der reaktionsfähigsten Verbindung des Rutheniums, dem Tetroxyd.

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 18, 333.

Eine konzentrierte, wässerige Lösung von Tetroxyd wurde in der Kälte mit Pyridin versetzt, es trat momentan eine Reduktion ein. Die goldgelbe Lösung des Tetroxyds färbte sich dabei schwarz, ohne daß man die Entstehung eines Niederschlages beobachten konnte.

Man läßt nun einige Stunden in der Kälte stehen und dampft dann in einer Schale auf dem Wasserbade ein.

Der Rand der Schale ist nach dem Verdampfen der Flüssigkeit mit einem grünstichig schwarzen Beschlage überzogen.

Da dieser in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich ist, so krystallisieren wir ihn aus absolutem Alkohol um.

Beim Erhitzen spaltet er Pyridin ab, kenntlich am Geruche, und hinterläßt metallisches Ruthenium.

1) 0,1880 g Substanz gaben 0,0690 g Ru.
2) 0,1262 g „ „ 0,0463 g Ru.
1) 0,2033 g „ „ 18,20 ccm N. bei 20° und 742 mm Druck.
2) 0,1546 g Substanz gaben 13,80 ccm N. bei 20° und 742 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $RuO\begin{matrix}C_5H_5N.\\C_5H_5N.\end{matrix}$	I.	II.
36,89 % Ru.	36,71 % Ru.	36,73 % Ru.
10,15 % N.	10,42 % N.	10,38 % N.

Setzt man bei der gleichen Operation, außer der berechneten Menge Pyridin, noch konzentrierte Salzsäure der Tetroxydlösung zu, so entsteht in der ebenfalls grünschwarzen Flüssigkeit ein ebensolcher körniger Niederschlag.

Beim Filtrieren zeigt die Flüssigkeit dunkelbraune Färbung, ein Zeichen, daß sich Sesquichlorid gebildet hatte.

Der grünstichig schwarze Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer löslich, man wäscht ihn daher einige Male mit Wasser und reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

Er stellt einen kleinkrystallinischen, körnigen, schwarzen Körper dar von der Zusammensetzung $RuO\begin{matrix}Py\ Cl.\\Py\ Cl.\end{matrix}$

1) 0,1233 g angew. Subst. gaben 0,0360 g Ru.
2) 0,1114 g „ „ „ 0,0325 g Ru.
1) 0,1233 g Substanz gaben 0,1020 g Ag Cl.
2) 0,1414 g „ „ 0,0914 g Ag Cl.
3) 0,1530 g „ „ 10,6 ccm N. bei 20° und 756 mm Druck.
0,1257 g Substanz gaben 8,80 ccm N. bei 20° und 756 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
für $RuO\begin{matrix}Py\ Cl.\\Py\ Cl.\end{matrix}$	I.	II.
29,33% Ru.	29,25% Ru.	29,16% Ru.
20,48% Cl.	20,45% Cl.	20,29% Cl.
8,08% N.	8,02% N.	8,12% N.

Zum Schluß möchten wir darauf hinweisen, daß das Gebiet der organischen Rutheniumverbindungen noch wenig erforscht ist; es erscheint das um so merkwürdiger, als hier noch ein Feld für aussichtsreiche Arbeit vorhanden ist.

Es dürfte sich sicher noch eine große Zahl interessanter Verbindungen hier finden lassen, und es wäre daher mit Freude zu begrüßen, wenn unsere diesbezüglichen Versuche zu einer Fortsetzung der Arbeit Anlaß geben könnten.

Die Untersuchung der Oxyde des Rutheniums dürfte mit Vorliegendem zum Abschluß gebracht worden sein, und wir möchten die Resultate unserer Arbeit nochmals dahin zusammenfassen, daß die Existenz der folgenden Verbindungen gesichert ist:

Ru_2O_3, $Ru_2(OH)_6$,
RuO_2,
RuO_3,
Ru_2O_7,
RuO_4.

Die Debray und Joly'schen Oxyde Ru_2O_5 und Ru_4O_9 fallen also fort, und das Monoxyd RuO kann nicht als beständige Oxydform betrachtet werden.

Der Anfang zu dem eingangs erwähnten Unternehmen, Wöhler's Werk auf die anderen Platinmetalle auszudehnen, wäre mithin gemacht. Die weitere Fortsetzung wird hoffentlich nicht lange auf sich warten lassen. Sie ist um so notwendiger, als man seit Jahrzehnten die Sauerstoffverbindungen des Palladiums, Rhodiums, Iridiums und Osmiums vernachlässigt hat, obwohl sich in der Literatur dieser Metalle Ungenauigkeiten und Zweideutigkeiten in ziemlich großer Zahl finden.

Es sind Verbindungen von den genannten Elementen in Masse entdeckt worden; um die Richtigkeit der fundamentalen Verbindungsformen hat sich aber kein Mensch bekümmert, und es bestehen infolgedessen noch widersprechende Ansichten, die der definitiven Entscheidung harren.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Privatdozenten Herrn Dr. Alexander Gutbier in der anorganischen Abteilung des chemischen Institutes der Kgl. bayer. Universität Erlangen ausgeführt. Für die Unterstützung, die mir Herr Dr. Gutbier in liebenswürdiger Weise zuteil werden ließ, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Ransohoff, preußischer Staatsangehörigkeit, jüdischer Konfession, bin geboren am 17. August 1880 als Sohn des Kaufmanns Louis Ransohoff und seiner Ehefrau Berta, geb. Wertheim, zu Paderborn. Von meinem sechsten bis neunten Lebensjahre besuchte ich die Henkel'sche Vorschule zu Cassel und dann das Kgl. Wilhelms-Gymnasium, das ich im Herbst 1895 verließ, um an das städtische Gymnasium zu Dortmund überzusiedeln. Ostern 1899 bestand ich an der letztgenannten Anstalt die Reifeprüfung und bezog im Sommer-Semester 1899 die Universität Leipzig. Vom Herbst 1899 an genügte ich meiner Militärpflicht beim Kgl. bayer. III. Feld-Artillerie-Regiment zu München und setzte vom Winter-Semester 1900 ab meine Studien in der Chemie auf den Universitäten Würzburg, Berlin, Straßburg, Gießen und Erlangen, wo ich mich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigte, fort.